

D 6

PUBLICATION NUMBER : 09275075  
 PUBLICATION DATE : 21-10-97

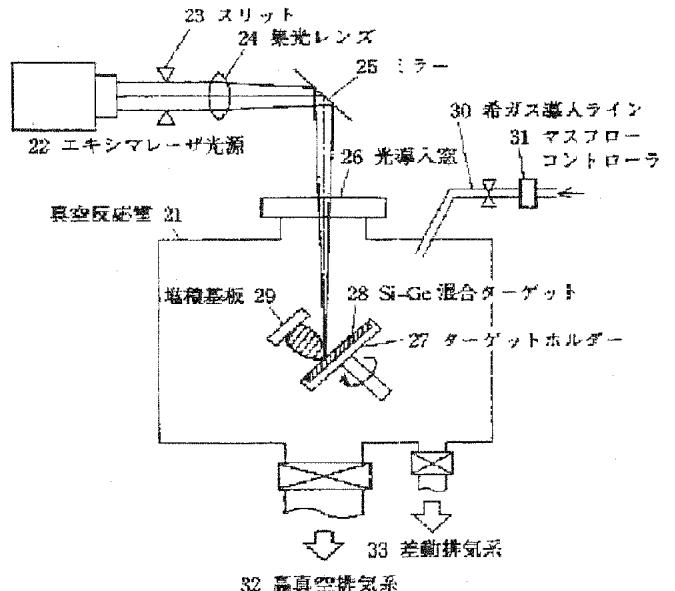
APPLICATION DATE : 19-06-96  
 APPLICATION NUMBER : 08157840

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : MUTO KATSUHIKO;

INT.CL. : H01L 21/203 G09F 9/30 H01L 21/363  
 H05B 33/10

TITLE : MANUFACTURE OF  
 PHOTOELECTRONIC MATERIAL, AND  
 APPLICATION ELEMENT AND  
 APPLICATION DEVICE USING THE  
 PHOTOELECTRONIC MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of photoelectronic material consisting of inexhaustible and environmental pollution free material and being excellent in self light emission, high-speed responsiveness, low power consumption, fine pixel, high environmental resistance, and assemblyless property, and provide a light emitting element, etc., using the photoelectronic material in addition.

SOLUTION: A target material 28 is arranged in a vacuum reaction chamber 21 in low-pressure rare gas atmosphere. Next, a substrate 29 is arranged in the vacuum reaction chamber 21. This is the manufacture of photoelectronic material which performs the above-mentioned process, and an abrasion which causes the separation and injection of the target material by applying a laser beam to the arranged target material 28, an aerial association process which makes the separated and injected substances associate with one another, and a process of getting photoelectronic material including the ultrafine particles by collecting the ultrafine particles obtained in the aerial association process on a substrate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



平成9年

D6

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-275075

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.<sup>b</sup>  
 H 01 L 21/203  
 G 09 F 9/30  
 H 01 L 21/363  
 H 05 B 33/10

識別記号 序内整理番号  
 3 6 0

F I  
 H 01 L 21/203  
 G 09 F 9/30  
 H 01 L 21/363  
 H 05 B 33/10

技術表示箇所

S  
3 6 0

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-157840  
 (22) 出願日 平成8年(1996)6月19日  
 (31) 優先権主張番号 特願平7-158969  
 (32) 優先日 平7(1995)6月26日  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平8-19590  
 (32) 優先日 平8(1996)2月6日  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

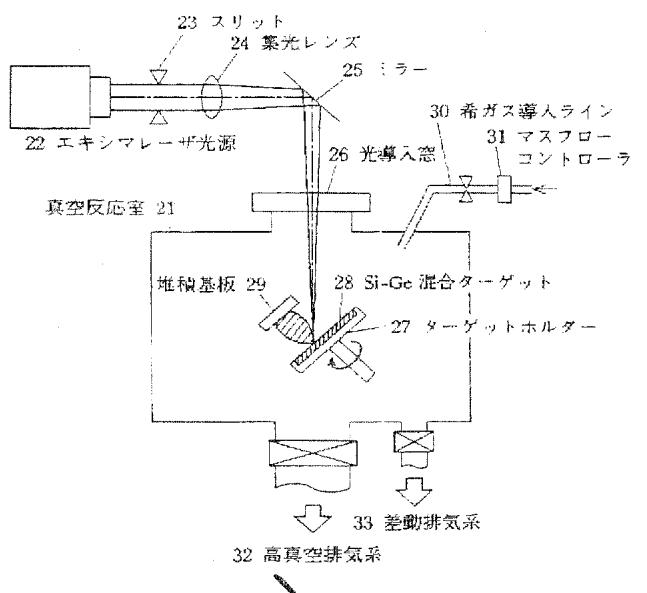
(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (72) 発明者 吉田 岳人  
 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号  
 松下技研株式会社内  
 (72) 発明者 山田 由佳  
 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号  
 松下技研株式会社内  
 (72) 発明者 武山 茂  
 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号  
 松下技研株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電子材料の製造方法、並びにその光電子材料を用いた応用素子及び応用装置

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、無尽埋蔵量かつ環境汚染フリーな材料からなり、さらに自発光、高速応答、低消費電力、細密画素、高耐環境性、アセンブリーレス性に優れた光電子材料の製造方法を提供し、併せてその光電子材料を用いた発光素子等を提供することを目的とする。

【解決手段】 ターゲット材28を低圧希ガス雰囲気の真空反応室21の内部に配置する配置工程と、真空反応室21の内部に基板を配置する配置工程と、配置されたターゲット材にレーザー光を照射してターゲット材の脱離・射出を生じるアプレーション工程と、脱離・射出された物質を空中会合させる空中会合工程と、空中会合工程で得られた超微粒子を基板上に捕集して前記超微粒子を含む光電子材料を得る工程とを有する光電子材料の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1のターゲット材を低圧希ガス雰囲気の真空反応室の内部に配置する第1のターゲット材配置工程と、前記真空反応室の内部に基板を配置する基板配置工程と、前記第1のターゲット材配置工程で配置された第1のターゲット材にレーザー光を照射して前記第1のターゲット材の脱離・射出を生じるアブレーション工程と、前記アブレーション工程で得られた脱離・射出された物質を空中会合させる空中会合工程と、前記空中会合工程で得られた超微粒子を基板上に補集して前記超微粒子を含む光電子材料を得る工程とを有する光電子材料の製造方法。

【請求項2】 さらに、低圧希ガスの導入圧力を変化させる工程を有し、前記超微粒子の平均粒径を制御する請求項1記載の光電子材料の製造方法。

【請求項3】 さらに、第2のターゲット材を第1のターゲット材が配置される真空反応室内に配置する第2のターゲット材配置工程を有し、アブレーション工程に起因して得られた超微粒子が基板上に補集されるのと実質的に同時に前記第2のターゲット材をスパッタしてスパッタ生成物質を前記基板上に補集して、前記第2のターゲット材から構成される物質中に前記超微粒子が分散された光電子材料を得る請求項1または2記載の光電子材料の製造方法。

【請求項4】 第1のターゲット材が、半導体、金属及び誘電体の内の少なくとも1種を含む請求項1から3のいずれかに記載の光電子材料の製造方法。

【請求項5】 第1のターゲット材が、I-V族半導体を含む請求項4記載の光電子材料の製造方法。

【請求項6】 第1のターゲット材が、I-II-V族半導体またはI-I-V族半導体を含む請求項4記載の光電子材料の製造方法。

【請求項7】 第1のターゲット材が、複数のI-V族半導体を含む混合体である請求項5記載の光電子材料の製造方法。

【請求項8】 混合体が、シリコンとゲルマニウムの混合体である請求項7記載の光電子材料の製造方法。

【請求項9】 混合体が、混晶状態にある請求項8記載の光電子材料の製造方法。

【請求項10】 混合体が、出発原料粉末を複数種類機械的に混合する混合工程と、前記混合された粉末体をホットプレス法により成型する成型工程により形成された請求項7から9のいずれかに記載の光電子材料の製造方法。

【請求項11】 基板上に補集された超微粒子が形成する半導体層に対して、n-型導電性不純物とp-型導電性不純物を導入する工程を有する請求項5または6記載の光電子材料の製造方法。

【請求項12】 半導体層に対して導入されるn-型導電性不純物とp-型導電性不純物は、互いの拡散深さを

異ならせて導入される請求項11記載の光電子材料の製造方法。

【請求項13】 第2のターゲット材は、誘電体である請求項3から12のいずれかに記載の光電子材料の製造方法。

【請求項14】 さらに、基板上の光電子材料の表面を酸化する酸化工程を有する請求項1から13のいずれかに記載の光電子材料の製造方法。

【請求項15】 酸化工程では、空中会合工程で得られた超微粒子を酸素含有の雰囲気ガス中にて加熱処理することにより、前記超微粒子の表面を熱酸化膜で被覆する請求項14記載の光電子材料の製造方法。

【請求項16】 さらに、被覆する熱酸化膜の形成時よりも高い温度の非酸化性雰囲気での熱処理を、前記熱酸化膜の形成時よりも以前に実施する工程を有する請求項15記載の光電子材料の製造方法。

【請求項17】 請求項1から16のいずれかに記載の光電子材料の製造方法により形成された光電子材料を含む光電子材料層と、前記光電子材料層の上下に設けられた1対の電極とを有し、前記1対の電極により電子を注入して前記光電子材料の超微粒子の表面に衝突させて電子-正孔対を励起させ、前記電子-正孔対の輻射再結合過程により発光現象を呈する発光素子。

【請求項18】 超微粒子の粒径を調整することにより発光光子エネルギーが制御される請求項17記載の発光素子。

【請求項19】 超微粒子の表面に接触する誘電膜の構造を調整することにより発光光子エネルギーが制御される請求項17記載の発光素子。

【請求項20】 1対の電極が、透明あるいは半透明な電極である請求項17から19のいずれかに記載の発光素子。

【請求項21】 電子が第2のターゲット材から形成された誘電体の存在する領域を介し超微粒子の表面に到達する請求項17から20のいずれかに記載の発光素子。

【請求項22】 光電子材料層の超微粒子は半導体から形成され、前記光電子材料層に薄膜状の金属電極が接触する請求項17から21のいずれかに記載の発光素子。

【請求項23】 光電子材料層と金属電極とは、ショットキー接合型の接触をなしている請求項22記載の発光素子。

【請求項24】 薄膜状の金属電極は、アルミニウム、白金、金、銀、タンクスチン、モリブデン、タンタルのいずれかを含む請求項22または23記載の発光素子。

【請求項25】 さらに、一方の電極を設けた半導体基板と、前記半導体基板の前記一方の電極の反対側に設けられ一部に前記半導体基板が露出する開口部が形成された絶縁体層とを有し、光電子材料層は前記開口部を被覆する状態で形成され前記開口部を活性領域とする請求項22から24のいずれかに記載の発光素子。

【請求項26】超微粒子の内部または表面近傍における電子-正孔対の輻射再結合過程は増倍現象による請求項22から25のいずれかに記載の発光素子。

【請求項27】発光強度は、発光素子への注入電流に比例する以上に増大する請求項26記載の発光素子。

【請求項28】光電子材料層にp-n接合が形成されている請求項27記載の発光素子。

【請求項29】請求項17から28のいずれかに記載の発光素子から単位画素に対応した素子を形成し、前記単位画素の各々が平面的に規則的に配列され、前記単位画素の発光素子への励起電流の変化により、前記単位画素の各々における発光強度を調整するモノクローム表示素子。

【請求項30】請求項17から28のいずれかに記載の発光素子が、3原色の内の1色を発光し、互いに異なる各1色を発光する前記発光素子から3原色の全てを発光可能なように単位画素の対応した素子を形成し、前記単位画素の各々が平面上に規則的に配列され、前記単位画素を構成する前記発光素子への励起電流の変化により、前記単位画素の各々の発光強度と色彩を調整するカラー表示素子。

【請求項31】請求項29または30記載の表示素子を有する携帯用表示装置。

【請求項32】表示素子の単位画素の1方向の長さが10~100μm程度である請求項31記載の携帯用表示装置。

【請求項33】請求項29または30記載の表示素子と、前記表示装置を装着者の頭部に固定するための固定部材と、前記表示装置に表示された情報を前記装着者の左右の目に結像させるための光学系とを備えるヘッドマウントディスプレイである請求項31または32記載の携帯用表示装置。

【請求項34】光学系は、更に、外界の情報をも装着者の左右の目に結像する請求項33記載の携帯用表示装置。

【請求項35】請求項20記載の発光素子が、透過性部材に配列されて透過性を有し、外界の光を光学系に入射する請求項34記載の携帯用表示装置。

【請求項36】表示素子が、装着者の外部への視線方向よりも異なった視線方向に配置される請求項34または35記載の携帯用表示装置。

【請求項37】請求項29または30記載の表示素子により情報を表示する電子辞書である請求項31または32記載の携帯用表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電子材料の製造方法並びにその光電子材料を用いた発光素子及び表示素子並びに携帯用表示装置に関し、特に、無尽理蔵量かつ環境汚染フリーな材料から形成される粒径の制御された

半導体超微粒子を中心として構成され、さらに、自発光性、高速応答性、細密画素性、低消費電力、高耐環境性及びアセンブリーレス工程において優れた特徴を有する光電子材料の製造方法、並びにその光電子材料を用いた発光素子、表示素子及び携帯用表示装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】1990年における多孔質珪素(Si)の室温可視発光の確認(例えば、"Appl. Phys. Letters Vol. 57, No. 10, 1046 (1990)")等に開示されている。)から、間接遷移型半導体であるため発光素子とは無縁と考えられてきたSiを母材とした室温可視発光特性の研究が盛んとなってきた。

【0003】これらの報告の大多数は、多孔質形状のSiに関するものであるから、まず、第1の従来例として、この発光性多孔質Siについて説明する。

【0004】この発光性多孔質Siは、基本的に、単結晶Si基板表面を弗化水素を主体とした溶液中における陽極化成により形成されるものであり、これまでに、800nm(赤)から425nm(青)の領域における幾つかの波長のフォトルミネッセンスが確認されている。

【0005】また、電流注入励起による発光(エレクトロルミネッセンス)の試みも為されるようになってきた。

【0006】この技術については、例えば特開平5-206514号公報に記載されているが、図18を用いて具体的に説明する。

【0007】まず、面方位(100)、p-型導電性のSi単結晶基板141の表面に対し、エタノールで希釈された弗化水素溶液中で陽極化成することにより多孔質Si層142を形成する。

【0008】次に、プラズマCVD法により、n-型導電性の微結晶炭化珪素(SiC)薄膜143を堆積する。

【0009】最後に、上部に半透明電極である酸化インジウム-錫(ITO)薄膜144を、下部に金属電極145を配し、オームックコンタクトを形成して完成する。

【0010】多孔質Si領域142は、n-型SiC薄膜143とp-型Si基板141により構成されるp-n接合領域に存在するので、n-型領域から電子を、p-型領域から正孔を注入し、多孔質Si領域142内部でこれらを再結合させることで発光が可能となるものである。

【0011】これら多孔質Siのエレクトロルミネッセンスにおいて特徴的な性質として以下のことが挙げられる。(1)エレクトロルミネッセンスとフォトルミネッセンスの発光スペクトルが、強度において差があるにしても、ほぼ同様の形状をしていること。(2)実使用状

態と想定される注入電流密度の領域では、エレクトロルミネッセンス発光の強度が注入電流に比例すること。但し、注入電流密度がこれより低い領域では、エレクトロルミネッセンス発光の強度が注入電流の2乗に比例することを報告する例もある。

【0012】(1)はエレクトロルミネッセンスとフォトルミネッセンスの発光が、概ね同じ発光準位を介したキャリア(励起された電子-正孔対)の再結合により発生することを示唆し、(2)はエレクトロルミネッセンスに不可欠なキャリアの生成が主に、p-n接合付近における少数キャリアの注入により行われていることを示している。

【0013】間接遷移型半導体であるSiの発光機構については、多孔質形状のうちナノメートル(nm)オーダーの3次元的微細構造領域において、光遷移の波数選択則の緩和が生じ、電子-正孔対の輻射再結合過程が可能になるとする説と、Siの多員環酸化物(シロキサン)が多孔質Siの表面に形成され、このシロキサン-Siの界面において輻射再結合過程に寄与する新たなエネルギー準位形成されるとする説がある。

【0014】しかし、どちらにしても、光励起過程に関しては量子閉じ込め効果によるエネルギーバンド構造変化(ギャップ幅の増大現象)が発生していることは確実のようである。

【0015】この分野に関する総括的解説は、例えば、"ポーラスシリコン"(Z. C. Feng and R. Tsu編著、"Porous Silicon"、World Scientific、(1994))に開示されている。

【0016】ついで、第2の従来例として、化合物半導体を用いた発光素子について説明をする。

【0017】化合物半導体による発光・表示素子は、一般に、p-n接合は形成しにくいか可視領域発光が容易なII-VI族を主体としたものと、p-n接合の形成が容易であるが可視領域(特に青色)発光に難のあるII-V族を主体としたものの2種類に大別される。

【0018】前者のII-VI族半導体を誘電体中に分散させ、これを直流電流注入により励起する方式が、例えば、"プロシーディングス オブ インスティテュートフォア エレクトリック アンド エレクトロニクス エンジニアズ"(A. Vecht, Proc. IEEE Vol. 61, 902(1973))に記載されている。

【0019】この技術内容について、図19を用いて説明する。まず、硫化亜鉛(ZnS)にマンガン(Mn)を賦活することにより蛍光体としてから粉末化する。

【0020】次に、この粉末の表面を銅(Cu)で被覆したもの(符号151で示す)を誘電体152中に分散させ、これを透明電極153を介してガラス基板154上に塗布する。

【0021】そして、上部には金属電極155を接続する。更に、高電界を印加するフォーミング処理により、誘電体152の透明電極153側にフォーミング蛍光体層156が形成され、この素子は直流電流励起による可視(黄橙色)発光が可能になる。

【0022】後者のIII-V族半導体については、結晶性が良好なためp-n接合が形成し易い。

【0023】そのためp-n接合を形成し、ダイオードとして順方向電圧を印加すれば、少数キャリアとしてp-型領域にドリフトした電子とp-型領域多数キャリアである正孔の輻射再結合が、p-n接合面近傍で効率的におこるので発光が可能となる。

【0024】これが所謂LED(Light Emitting Diode)の原理である。

【0025】さらに第3の従来例として、現在のカラー表示素子の主流である液晶を用いたカラー表示素子について記す。

【0026】図20に典型的な、透過型アクティブマトリックス駆動法によるカラー液晶表示素子(LCD)の断面概念図を示す。

【0027】この系列の素子においては、基本的に、バックライトユニット161、カラーフィルター162、液晶163、駆動用薄膜トランジスタ(TFT)164の主要素により構成されている。

【0028】ここで、3原色(RGB)に対応して作製されたカラーフィルター162の集合体が一つの画素を構成している。

【0029】このような構成において、まず、3波長冷陰極蛍光灯と乱反射板を基本に構成されるバックライトユニット161から、カラーフィルター162側に3波長光を照射し、カラーフィルター162を透過させる。

【0030】そして、駆動用TFT164の動作により各カラーフィルター162の領域に対応する液晶部163に印加する電圧値が調整され、液晶163が電界強度に対応してTN(ツイステッドネマティック)モードの動作を示すことにより、明状態と暗状態が実現でき、結果的に各カラーフィルター162を透過したバックライトに対する光シャッター効果を呈する。

【0031】したがって、各カラーフィルター単位、各画素単位で、液晶163の光シャッター効果により、その透過光量を調整することで、様々な色、コントラスト(強度)の表示が行える。

【0032】また、このようにバックライトユニットを有するLCDの他に、最近になって、バックライトを必要としないため低消費電力な、反射型LCDも開発され実用化され始めてきている。

【0033】さらに、第4の従来例として、このようなLCDの開発とあいまって、特に、小型で携帯性に優れ、次世代のディスプレイとして注目されている、ヘッドマウントディスプレイ(HMD)について記す。

【0034】HMDとは、目の前に配置した2つの表示装置により両目に対してそれぞれ別々の画像を与える、小さな機器で大画面表示装置を見ているかのように表示を行うものであり、これにより、自分がその世界にいるような感じになる「バーチャルリアリティ（仮想現実）」や「疑似3D」等における立体表示が可能となる。

【0035】従来のHMDとしては、特開平5-130532号公報、特開平7-49464号公報等に記載されたものが知られているが、図21に従来のHMDの構造断面図を代表的に示す。

【0036】図21(a)は、LCDを用いたシースルーモードのHMDの構造を示しており、LCD171、ハーフミラー172、接眼光学系173から構成されている。

【0037】LCD171からの画像は、ハーフミラー172に反射されて接眼光学系173に導かれ、装着者の眼174で結像される。また、ハーフミラー172を透過してきた外界からの光も装着者の眼174に届くため、シースルーモードをも有する。

【0038】また、図21(b)は、小型陰極線管(以下、CRTと略す)を用いたHMDの構造を示しており、CRT175、接眼光学系173から構成されている。CRT175からの画像は、接眼光学系173により装着者の眼174で結像される。

【0039】このようなHMDでは、表示装置の画像表示面と眼との距離が近いため、小型な光学系を用いて広い視野角を得ることができる。

【0040】特に、表示装置として薄型かつ軽量という特徴を有するLCDを用いた場合には、小型かつ軽量なHMDを構成することができる。

【0041】一方、携帯用表示装置の他の応用例として、電子辞書がある。これも、従来の紙の辞書の小型・軽量化を図ったもので、表示装置としてはLCDが用いられている。

#### 【0042】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、第1の従来技術では、溶液中の陽極化成により、単結晶Si基板の表面に多孔質状の層を形成するため、多孔質層における微結晶の結晶性は良好であるものの、微結晶の形状と大きさを制御することが難しい。

【0043】特に、粒径5nm以下の球状微結晶を効率的に生成することが困難である。Si系IV族材料における可視発光のメカニズムが量子サイズ効果（波数選択則の緩和、量子閉じ込め効果によるバンド構造変化等）であるとすると、やはり粒径がnmレベルで制御された球形微粒子の生成が不可欠となるが、この点から判断すると、最適な作製技術とはいえない。

【0044】また、この第1の従来例の方法では、IV族材料による発光材料の作製を想定した場合、Si単体による構成は容易であるが、Siとゲルマニウム(Ge)あるいは炭素(C)との混晶による構成をしようとした際に実現が困難となる。

【0045】さらに、これら多孔質Siによる発光素子を規則的に配列した上、独立に動作させることにより表示素子の機能を発揮しようと意図した際に困難が生じる。即ち、上記の多孔質SiはSi基板に直接作り込むため、各素子間の電気的独立性（絶縁性）を保つことが不可能である。

【0046】次に、第2の従来例では、直接遷移型半導体であるII-VI族材料により構成されているため、発光効率は高い。

【0047】しかしながら、II-VI族発光材料にはカドミウム(Cd)、ストロンチウム(Sr)が含まれる。

【0048】良く知られているように、前者は有害物質であり、後者は埋蔵量が極めて少なく精製コストが高い材料である。

【0049】また、賦活材料として、マンガン(Mn)、テルビウム(Tb)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)等を使用する。

【0050】これらの元素についてもやはり埋蔵量の限界あるいは精製コストが懸念されるところである。

【0051】さらに、II-VI族半導体と上記賦活材料においては、半導体製造プロセス技術としての微細加工技術がまだ成熟していないため、ミクロン( $\mu\text{m}$ )以下の微細パターンを形成することは困難である。

【0052】つまり、半導体材料を主体として自発光性素子が構成されるものの、電子素子の代表であるSi-LSIのプロセス・デバイス技術との整合性が悪く、実質的にSi-LSIと一体化された素子の作製是不可能といえる。

【0053】そして、さらに、本質的課題として、発光波長を調整するためには、材料種を変更（つまり新たに探索）し、製法を全般にわたり再構築しなければならないという課題がある。このような点に関しては、上記課題は概ねII-VI族半導体材料についてもあてはまる。

【0054】そして、第3の従来例では、基本的にバックライト光量の極く一部（通常5%以下）をカラーフィルターを透過させ表示光とするため、消費電力の割に輝度が低いという欠点をもつ。表示光エネルギーの全消費電力に対する割合（外部エネルギー効率）は、標準的に0.2%以下であり、これは非自発光素子のもつ本質的課題である。

【0055】また、素子動作上の問題として、アクティブマトリックス駆動法を用いても、液晶の応答速度が40msレベル以上であり、高速応答性に問題がある。

【0056】さらに、構成要素を大別すると、バックライトユニット、カラーフィルター、液晶及び駆動用TFTの3種から成り立つため、表示素子の製造にはアセン

ブリ工程が避けえない。

【0057】このことは、製造コスト上の課題と、完成した表示素子の衝撃・温度・湿度等に対する耐環境能力の限界を示すものである。

【0058】最近、開発段階から実用段階に移行しつつある反射型液晶表示素子においては、バックライトを必要としないため、極めて低い消費電力にて動作が可能となっているが、反面暗い使用環境では視認が不可能となる本質的短所を有している。

【0059】以上の結果、第4の従来例でも、LCDを用いているHMDでは、解像度が低いという欠点を持つ。

【0060】例えば、現状のHMDで用いられているLCDは、1インチ程度のもので10万画素程度であるが、HMDの装着者に充分な臨場感を与えるためには、100万画素以上が望まれている。

【0061】LCDを用いた現状の電子辞書の場合も、従来の紙の辞書の1行程度づつしか表示できないため、非常に見にくく、効率が悪いものとなっている。

【0062】そこで、例えば、航空機のシミュレータ等に用いる、高速応答性と信頼性が要求されるHMDでは、表示装置としてCRTが用いられている。

【0063】しかし、表示装置としてCRTを用いた場合には、比較的安価に高い解像度と信頼性が得られるが、立体視に必要な広画角に対応するためにはサイズが大きくなり、寸法的にも重量的にも頭部に搭載して使用されるHMDには適していない。

【0064】また、他の携帯用表示装置としても小型化、薄型化を制限する。本発明は上記の課題に鑑みなされたものであって、無尽埋蔵量かつ環境汚染フリーな材料から成り、さらに、自発光、高速応答、低消費電力、細密画素、Si-LSI技術整合性、耐環境性、アセンブリレス性を特徴とする光電子材料の製造方法並びにその光電子材料を用いた発光素子及び表示素子並びに携帯用表示装置を提供することを目的とする。

#### 【0065】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の光電子材料の製造方法は、まず、希ガス雰囲気中にてレーザーアブレーション工程を施すものである。

【0066】これにより、基板上にnmオーダーで粒径が制御された超微粒子堆積物が形成でき、その平均粒径制御や混晶の組成比制御等をも行い得て、発光特性を高自由度に調整可能とする。

【0067】さらに、アブレーションとスパッタを用いた同時堆積により、基板上には超微粒子が分散した誘電体薄膜をも形成し得る。

【0068】そして、さらに超微粒子に熱処理をし超微粒子を被覆する酸化膜を形成していくてもよく、この場合、非酸化雰囲気の熱処理と酸化雰囲気の熱処理を組み

合せて施し、超微粒子の結晶性回復と同時に表面酸化膜の形成を行ってもよい。

【0069】また、本発明の発光素子及び表示素子は、以上の製造方法により作製された光電子材料を発光材料として用いて、電子を超微粒子に注入し、超微粒子中ににおける衝突イオン化により電子-正孔対を励起し、それらの輻射再結合過程における発光現象を呈するものである。

【0070】これにより、発光光子エネルギーが混晶超微粒子の量子サイズ効果により調整され得る発光素子やモノクロームやカラーの表示素子を得ることができる。

【0071】さらに、本発明の携帯用表示装置は、上記の表示素子を中核として構成されたものである。

【0072】これにより、小型・軽量化に適し、低消費電力、高解像度を有する携帯用表示装置が得られ、ヘッドマウントディスプレイや電子辞書として好適に適用され得る。

#### 【0073】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1記載の発明は、第1のターゲット材を低圧希ガス雰囲気の真空反応室の内部に配置する第1のターゲット材配置工程と、前記真空反応室の内部に基板を配置する基板配置工程と、前記第1のターゲット材配置工程で配置された第1のターゲット材にレーザー光を照射して前記第1のターゲット材の脱離・射出を生じるアブレーション工程と、前記アブレーション工程で得られた脱離・射出された物質を空中会合させる空中会合工程と、前記空中会合工程で得られた超微粒子を基板上に捕集して前記超微粒子を含む光電子材料を得る工程とを有する光電子材料の製造方法である。

【0074】上記の構成によって、希ガス雰囲気中にてレーザーアブレーション工程を施すことにより、基板上にnmオーダーで粒径が制御された超微粒子堆積物が確実に形成される。

【0075】ここで、請求項2記載のように、低圧希ガスの導入圧力を変化させる工程を有し、前記超微粒子の平均粒径を制御してもよい。

【0076】また、本発明の請求項3記載の発明は、さらに、第2のターゲット材を第1のターゲット材が配置される真空反応室内に配置する第2のターゲット材配置工程を有し、アブレーション工程に起因して得られた超微粒子が基板上に捕集されるのと実質的に同時に前記第2のターゲット材をスパッタしてスパッタ生成物質を前記基板上に捕集して、前記第2のターゲット材から構成される物質中に前記超微粒子が分散された光電子材料を得るものである。

【0077】この構成では、アブレーションとスパッタを用いた同時堆積により、基板上に超微粒子が分散した誘電体薄膜を形成する。

【0078】以上において、請求項4記載のように、第

1のターゲット材が、半導体、金属及び誘電体の内の少なくとも1種を含み、特に、請求項5記載のように、I-V族半導体を含むものであってもよい。

【0079】そして、請求項7記載のように、第1のターゲット材が複数種のI-V族半導体の混合体を含むものでもよく、請求項8記載のように、この混合体がシリコンとゲルマニウムの混合体であり、さらに、請求項9記載のように、混晶状態にあってもよい。

【0080】この構成により、混晶超微粒子を用いることにより、混晶組成比が補助的パラメータとして発光特性の調整に利用され得る。

【0081】さらに、このように混晶化することにより、超微粒子化した際の波数選択則の緩和が生じ易くなる、つまり輻射再結合が起き易くなる。

【0082】ここで、請求項10記載のように、混合体が、出発原料粉末を複数種類機械的に混合する混合工程と、前記混合された粉末体をホットプレス法により成型する成型工程により形成されることが好適である。

【0083】あるいは、請求項6記載のように、第1のターゲット材をI-I-V族半導体やI-II-V族半導体とすれば、基本的にレーザーアブレーション法は、ターゲット元素の融点や蒸気圧への依存性が少ないプロセスなので、結果として化学量論組成の保たれたこれらの半導体超微粒子を製造することが可能である。

【0084】さらに、請求項11記載のように、基板上に補集された超微粒子が形成する半導体層に対して、n-型導電性不純物とp-型導電性不純物を導入する工程を有してもよく、半導体中にp-n接合が形成される。

【0085】この場合、請求項12に記載のように、半導体層に対して導入されるn-型導電性不純物とp-型導電性不純物は、互いの拡散深さを異ならせて導入されてもよく、所望の位置にp-n接合を形成できる。

【0086】一方、請求項13記載のように、第2のターゲット材は、誘電体であることが好適である。

【0087】また、請求項14記載のように、さらに、基板上の光電子材料の表面を酸化する工程を有していてもよい。

【0088】この構成により、結晶欠陥あるいは不純物の混入した表面層を除去し、結晶性と純度を向上する。

【0089】ここで、請求項15記載のように、酸化工程では、空中会合工程で得られた超微粒子を酸素含有の雰囲気ガス中にて加熱処理することにより、前記超微粒子の表面を熱酸化膜で被覆することが好適である。

【0090】そして、請求項16記載のように、さらに、被覆する熱酸化膜の形成時よりも高い温度の非酸化性雰囲気での熱処理を、前記熱酸化膜の形成時よりも以前に実施する工程を有することが好適であり、超微粒子の結晶性をより完全なものに回復し得る。

【0091】さらに、本発明の請求項17に記載の発明は、以上の光電子材料の製造方法により形成された薄膜

状の光電子材料層と、前記光電子材料層の上下に設けられた1対の電極とを有し、前記1対の電極により電子を注入して超微粒子の表面に衝突させて電子-正孔対を励起させ、前記電子-正孔対の輻射再結合過程により発光現象を呈する発光素子である。

【0092】ここで、請求項18記載のように、超微粒子の粒径を調整することにより発光光子エネルギーが制御される構成としてもよいし、請求項19記載のように、超微粒子の表面に接触する誘電膜の構造を調整することにより発光光子エネルギーが制御される構成としてもよい。

【0093】また、請求項20記載のように、1対の電極が透明あるいは半透明な電極であり、良好な外部光の透過性を有することもできる。

【0094】また、請求項21記載のように、電子が第2のターゲット材から形成された誘電体の存在する領域を介し超微粒子の表面に到達する構成としてもよい。

【0095】また、請求項22から24に記載のように、光電子材料層の超微粒子は半導体から形成され、前記光電子材料層に薄膜状の金属電極が接触する構成で、光電子材料層と金属電極とは、ショットキー接合型の接触をなし、薄膜状の金属電極は、アルミニウム、白金、金、銀、タンクステン、モリブデン、タンタルのいずれかを含む構成であってもよく、発光素子を高い再現性のもとに実現させ得るものである。

【0096】ここで、請求項25記載のように、さらに、一方の電極を設けた半導体基板と、前記半導体基板の前記一方の電極の反対側に設けられ一部に前記半導体基板が露出する開口部が形成された絶縁体層とを有し、光電子材料層は前記開口部を被覆する状態で形成された前記開口部を活性領域とする構成で、請求項26記載のように、超微粒子の内部または表面近傍における電子-正孔対の輻射再結合過程は増倍現象による構成とすることが好適であり、請求項27記載のように、発光強度は、発光素子への注入電流に比例する以上に増大する特性を有する。

【0097】このような、増倍現象を利用することは、当初の電子注入に消費される電力と、衝突イオン化時の限られた量子効率を、極めて有効に利用し得るものであり、発光強度のダイナミックレンジを大きくすることに極めて有効である。

【0098】そして、請求項28記載のように、光電子材料層にp-n接合が形成されている構成とすれば、単にショットキー接合型の接触を有する場合には、確かに、発光素子を実現する上で最も簡易的な構成になるが、これに対しても電力効率の高い構成となる。

【0099】そして、請求項29記載のように、このような発光素子から単位画素に対応した素子を形成し、前記単位画素の各々が平面的に規則的に配列され、前記単位画素の発光素子への励起電流の変化により、前記単位

画素の各々における発光強度を調整するモノクローム表示素子を形成したり、請求項30記載のように、このような発光素子が、前記発光素子の超微粒子の平均粒径が異なること等に起因して3原色の内の1色を発光し、互いに異なる各1色を発光する前記発光素子から3原色の全てを発光可能なように単位画素の対応した素子を形成し、前記単位画素の各々が平面上に規則的に配列され、前記単位画素を構成する前記発光素子への励起電流の変化により、前記単位画素の各々の発光強度と色彩を調整するカラー表示素子を形成してもよい。

【0100】さらに、本発明の請求項31に記載の発明は、このような表示素子を有する携帯用表示装置である。

【0101】そして、請求項32記載のように、単位画素の1方向の長さが10～100μm程度することにより、きわめて良好な高解像度を得ることができる。

【0102】ついで、請求項33記載に記載のように、このような表示素子を有する携帯用表示装置は、前記表示装置を装着者の頭部に固定するための固定部材と、前記表示装置に表示された情報を前記装着者の左右の目に結像させるための光学系とを備えるヘッドマウントディスプレイであってもよい。

【0103】この構成により、表示装置が小型かつ高精細であることから、接眼光学系も小型になり、ヘッドマウントディスプレイ本体の小型・軽量化が図れ、広画角かつ高解像度も実現できる。

【0104】また、請求項34記載のように、光学系は、更に、外界の情報をも装着者の左右の目に結像するヘッドマウントディスプレイであってもよく、好適には請求項35記載のように、請求項20記載の透過性を有する発光素子が、透過性部材に配列されて透過性を有し、外界の光を光学系に入射する構成が採り得る。

【0105】この構成では、透過性を有することから、ハーフミラー等を必要としないコンパクトなシースルータイプのヘッドマウントディスプレイを実現できる。

【0106】さらに、請求項36に記載のように、請求項29や30に記載された表示素子が、装着者の外部への視線方向よりも異なった視線方向に配置されていてもよく、装着者が頭自体を動かすのではなく、視線を上下等に動かすことにより、簡便に外部が観察できる。

【0107】また、請求項37に記載のように、請求項29または30記載の表示素子により情報を表示する電子辞書であってもよい。

【0108】この構成では、表示装置が小型かつ高精細であることから、従来の紙の辞書と同レベルの高解像度を有する小型・軽量な辞書が実現できる。

【0109】(実施の形態1)以下、主に本発明の光電子材料の製造方法を、実施の形態1として、図1から図4を用いて詳細に説明する。

【0110】図1は、光電子材料の1例であるIV族超

微粒子の製造方法を示す工程図であり、1-1はシリコン(Si)の粉体、1-2はゲルマニウム(Ge)の粉体であり、どちらも粒径は1.0～2.0μm程度であり、純度は6N以上である。そして、1-4はホットプレス装置、1-5はSi-Ge混合ターゲットである。

【0111】まず、図1(a)に示すように、Si粉体1-1とGe粉体1-2を、機械的に均一分散するように混合し、Si-Ge混合粉体1-3を作製する。

【0112】ここで、混合比は、後に詳述するように発光波長の制御のために、任意に設定できるが、発光効率を優先して、モル比でSi:Ge=0.2:0.8とした。

【0113】次に図1(b)に示すように、Si-Ge混合粉体1-3を圧縮成型するために、ホットプレス装置1-4内に封入し、加熱と圧縮を同時に進行。

【0114】この際の加熱温度は、一般に、共晶点(K)を基準に0.8倍程度が適当であるが、本実施の形態においては約700°Cとした。

【0115】また、加圧の程度については、1.5から2.0MPaの範囲とし、圧縮成型の際の雰囲気は、希ガス(アルゴンガス)としたが、真空ホットプレス法を適用すれば、最終的に、より稠密性の高い成型体を得ることができる。

【0116】あるいは、希ガスを用いたホットプレス法と同程度の稠密性の成型体を得るのであれば、より低温低圧の圧縮にて実現できるものである。

【0117】そして、図1(c)に示すように、ホットプレス装置1-4から成型されたSi-Ge混合ターゲット1-5を取り出す。

【0118】この様にして成型されたSi-Ge混合ターゲットは、μmレベルでSiとGeが一様に分散しており、密度は理想値の99%以上に達する。

【0119】次に、図2において、図1の製造方法で得たSi-Ge混合ターゲットに対して、レーザーアブレーション法を施すことにより、nmオーダーで粒径が制御されたIV族(Si-Ge)混晶超微粒子を作製するための装置概念図を示す。

【0120】なお、レーザーアブレーション法とは高いエネルギー密度(パルスエネルギー: 1.0J/cm<sup>2</sup>程度かそれ以上とする。)のレーザー光をターゲット材に照射し、被照射ターゲット材表面の溶融・脱離を起こすものである。

【0121】ここで、1.0J/cm<sup>2</sup>程度のパルスエネルギー密度における脱離物質は、主にイオン及び中性粒子である原子・分子・クラスター(数個から数十個程度の原子から構成される。)である。

【0122】また、運動エネルギーは、イオンで数十eV、中性粒子の場合は数eVであることが知られているが、この際の運動エネルギーの分布は、温度に換算すると数万°C以上に相当するので、極端な非熱平衡状態が現

出しているといえる。

【0123】さて、基本的な装置構成は、アルゴン-フッ素(ArF)エキシマレーザー光源22からのレーザー光(波長: 193 nm)が、スリット23、集光レンズ24、ミラー25、導入窓26から構成された光学系を経由して、真空反応室21に導入され、真空反応室21内部に配置されたSi-Ge混合ターゲット28の表面に集光照射されるものである。

【0124】この際、照射エネルギー条件は、パルスエネルギー密度: 1.0~3.0 J/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数: 10 Hzとした。

【0125】さらに、Si-Ge混合ターゲット28は自転機構を有するターゲットホルダー27の上に配置されている。

【0126】そして、Si-Ge混合ターゲット28表面の法線方向に7~10 mmの距離で、かつこのターゲット表面に平行に堆積基板29が配されており、Si-Ge混合ターゲット28の照射表面からの脱離物質が、ここに捕集・堆積される。

【0127】つまり、本実施の形態の照射条件では、脱離物質は主に原子・分子・クラスターであるので、高真空中でのレーザーアブレーション堆積では、超微粒子を含む薄膜が形成されることとなる。

【0128】より具体的には、予め真空反応室21を、ターボ分子ポンプを主体とした高真空排気系32により、 $1 \times 10^{-6}$  Paまで排気した後、この高真空排気系32を閉鎖する。

【0129】次に、希ガス導入ライン30を通してヘリウムガス(He)を導入し、マスフローコントローラー31による流量制御とドライロータリーポンプあるいは高圧用ターボ分子ポンプを主体とした差動排気系33による差動排気により、一定圧力の希ガス(He)雰囲気を実現する。

【0130】ここで、Heガスの雰囲気の制御圧力範囲は、1.0~20.0 Torrである。

【0131】このような数TorrのHeガス雰囲気にて、上記の照射条件のレーザーアブレーション堆積を行うと、脱離物質の運動エネルギーは雰囲気ガス原子に散逸するため、空中での会合と成長が促進され、堆積基板29に到達・捕集した時点では、粒径数nmから数十nmの超微粒子に成長することになる。

【0132】従来、バルクに対する1000°C台の溶融熱処理では、高品质なSi-Ge混晶を形成することは困難を伴うものであったのに対して、本実施の形態によれば、Si-Ge混合ターゲット28の表面上で数万°Cの超高温に相当する非熱平衡状態を現出できるので、理想的なSi-Ge混晶を形成できたものである。

【0133】また、Si-Ge混合ターゲット28は、SiとGeがμmレベルで均一に分散しており、照射レーザースポットの面積は数mm<sup>2</sup>の大きさであること

と、温度換算では数万°C相当の超高温状態であるため、つまり、SiとGeの融点、蒸発温度の差が無視できるため、1パルス毎の脱離物質の組成は、充分にSi-Ge混合ターゲット28自体の組成(モル比: 0.2: 0.8)に一致したものとなる。

【0134】なお、もちろん、粒径がnmオーダーでそろった超微粒子の堆積物を基板上に形成することは、混合ターゲットではなくとも、SiやGeのような单一材料のIV属材料のターゲットを用いることもでき、もちろんこれらの混合ターゲットとしてもよい。

【0135】次に、本実施の形態における、Si-Ge混晶超微粒子の平均粒径制御法について説明する。

【0136】本実施の形態における平均粒径制御は、基本的に、真空反応室21内の希ガス(Heガス)雰囲気の圧力を、マスフローコントローラー31による流量制御とドライロータリーポンプを主体とした差動排気系33のコンダクタンス調整により、定圧的に変化させることで実現する。

【0137】図3に、導入Heガス圧力と堆積基板29に付着したSi-Ge混晶超微粒子の平均粒径の関係を表す特性曲線を示す。

【0138】これによると、Heガス圧が2.0 Torrから10.0 Torrの範囲では、Heガス圧の上昇に伴い、超微粒子の粒径が単調に増加していることが理解できる。

【0139】さらに、定量的には、Heガス圧(p)の1/3乗に比例して、粒径が増大していることもわかる。

【0140】この依存性は、Heガス雰囲気を慣性抵抗媒質と見立てて、脱離(射出)粒子の運動エネルギーのこの媒質への散逸現象により説明される。

【0141】なお、もちろん、このような粒径制御は、混合材料のターゲットではなくとも、SiやGeのような单一材料のターゲットにも用いることができる。

【0142】それでは、可視光域で発光波長を調整するには、Si-Ge混晶超微粒子の粒径をどの範囲で制御すればよいかについて説明する。

【0143】図4は、Si単体、Ge単体、Si-Ge混晶の球状超微粒子からの吸収端発光エネルギーを、有効質量近似の成立する領域の量子閉じ込め効果を原理として、理論的に算出したものである。

【0144】この図によれば、3原色(RGB)発光をするためには、Si単体では2.8 nmから4.0 nmの範囲、Ge単体では3.6 nmから5.0 nmの範囲において粒径を制御することにより達成できることがわかる。

【0145】よって、Si-Ge混晶超微粒子においては、組成比により、Si単体とGe単体の特性曲線の中間的な特性曲線を現出することになる。

【0146】本実施の形態において代表的に用いている

モル組成比  $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$  の  $\text{Si}-\text{Ge}$  混晶超微粒子においては、図4に示される粒径-吸収端発光エネルギーの特性曲線を呈するものである。

【0147】以上まとめれば、本実施の形態では、まず、希ガス雰囲気中にレーザーアブレーション工程を施すことにより、基板上に nm オーダーで粒径が制御された超微粒子堆積物が確実に形成されることとなる。

【0148】次に、真空反応室内の希ガス雰囲気の圧力を、定圧変化させることにより、平均粒径制御を行うことができる。

【0149】そして、特に混晶超微粒子を用いていることにより、粒径を吸収端発光エネルギー調整の主なパラメータとしているものの、混晶組成比が補助的パラメータとして有効に利用可能である。

【0150】さらに、このように混晶化することによるバンド構造変化が吸収端エネルギー値のみならず、エネルギー ( $E$ ) - 波数 ( $k$ ) 空間での形状として変化することにより、超微粒子化した際の波数選択則の緩和が生じ易くなる、つまり輻射再結合が起き易くなる効果をも有する。

【0151】というのは、 $\text{Si}$  単体では伝導帯の底が  $E - k$  空間ににおける X 点付近にあり、一方  $\text{Ge}$  単体ではこの伝導帯の底が L 点近傍にあるが、 $\text{Si}-\text{Ge}$  混晶化することにより、伝導帯の底（エネルギー極小点）が先の X 点から L 点の中間に形成されることになり、特に組成比が  $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$  の場合には、伝導帯エネルギー極小点が  $\Gamma$  点（価電子帯エネルギー極大点）に付近に形成されると考えられるからである。

【0152】また、光電子材料としては、他の種類や組成比の単体または混晶を用いることももちろん可能である。例えば、直接遷移型半導体であるガリウムヒ素 ( $\text{GaAs}$ ) 等の III-V 族化合物や、硫化カドミニウム ( $\text{CdS}$ ) 等の II-VI 族化合物を用いてもよい。

【0153】（実施の形態 2）以下、主に本発明の光電子材料の他の製造方法について、実施の形態 2 として、図5と図6を用いて説明する。

【0154】本実施の形態においては、主に IV 族超微粒子が分散した誘電体薄膜からなる光電子材料の製造方法について説明する。

【0155】前述した本発明の実施の形態 1 においては、IV 族超微粒子の製造方法について説明したが、これを直接堆積基板に付着・堆積した場合は、結局は、超微粒子からなる多孔質形状の薄膜を形成してしまう傾向がある。

【0156】この多孔質形状については、電極を接続して素子化することを想定すると、より最適化されたものが求められる場合もあり、また、球状超微粒子元来の量子サイズ効果を引き出し、発光に関する新機能を発現するためにも、より最適な形状等が求められる場合もある。

【0157】このために、本実施の形態では、IV 族混晶超微粒子と誘電体材料の堆積を同時に同一基板上に対して行い、誘電体薄膜中に IV 族混晶超微粒子を分散させる工程を有するもので、希ガス (Ar) 雰囲気中において、レーザーアブレーションによる IV 族混晶超微粒子の付着堆積と、スパッタ法による誘電体薄膜の堆積を、同時に同一基板上に実施するものである。

【0158】具体的に、図5と図6において、本実施の形態における装置概念図を示す。図5は、本実施の形態で用いるアブレーションースパッタハイブリッドカソード 5 1 の構成を示す。

【0159】図5において、中心部にはレーザーアブレーション用で円盤状の IV 族 ( $\text{Si}-\text{Ge}$ ) 混合ターゲット 5 2 を配し、これを取り巻く同心円状にスパッタ用の誘電体 ( $\text{SiO}_2$ ) ターゲット 5 3 を配している。

【0160】なお、IV 族 ( $\text{Si}-\text{Ge}$ ) 混合ターゲット 5 2 は、本発明の実施の形態 1 において用いたものと同様のものである。

【0161】ついで、誘電体ターゲット 5 3 の底面は、RF 電源 (13.56 MHz, 1.0 kW) 5 4 に接続され、さらに、誘電体ターゲット 5 3 付近のプラズマ密度の向上とスパッタレートの増大を企図して、誘電体ターゲット 5 3 の下部には、永久磁石を配列したマグネットロン構造 5 7 をも有している。

【0162】なお、レーザーアブレーション用 IV 族混合ターゲット 5 2 表面や、他の不必要箇所がスパッタされることによるクロスコンタミネーションを防ぐため、アノードリング 5 5 が適切な形状に配置されている。

【0163】また、IV 族混合ターゲット 5 2 や誘電体ターゲット 5 3 の底面は、過熱を防ぐため水冷されるが、バッキングプレート 5 6 はこの冷却効率を良くするため銅製として設けられている。

【0164】次に、図6は、ハイブリッドカソード 5 1 を中心として、 $\text{Si}-\text{Ge}$  の IV 族混合ターゲット 5 2 のレーザーアブレーションと誘電体ターゲット 5 3 のスパッタを同時に行うことにより、誘電体薄膜中に IV 族混晶超微粒子が分散した光電子材料薄膜を形成するための複合堆積装置の概念図を示す。

【0165】図6において、まず全金属製の真空反応室 6 0 は、ターボ分子ポンプを主体とする高真空排気系 6 1 により、到達真空  $1.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  まで排気する。

【0166】そして、高真空排気系 6 1 をバルブにより閉鎖した後、マスフローコントローラ 6 2 を経由して、希ガス導入ライン 6 3 より、Ar あるいは He ガスの導入を行う。

【0167】ここで、ドライロータリーポンプもしくは高圧用ターボ分子ポンプを主体とした差動排気系 6 4 の動作と連動することにより、真空反応室 6 0 内の希ガス圧力を、 $1.0 \text{ mTorr}$  から  $10.0 \text{ Torr}$  の範囲の一圧力値に設定する。

【0168】そして、この状態で、ハイブリッドカソード51の中心部に配置されたSi-Geターゲット52の表面に対して、光導入窓65を通して、エキシマレーザー光源66からのArFエキシマレーザー光を照射する。

【0169】すると、Si-Geターゲット52表面では、レーザアブレーション現象が発生し、Si及びGeのイオンあるいは中性粒子（原子、クラスター）が脱離し、当初はイオンで50eV、中性粒子で5eVのオーダーの運動エネルギーで、主にターゲット法線方向に射出して行く。

【0170】そして、脱離物質の運動エネルギーは、雰囲気ガス原子に散逸するため、空中での会合と成長が促進されるため、Si-Geターゲット52中心の鉛直上方にある堆積基板67に到達・補集した時点では、粒径n mの超微粒子に成長している。

【0171】この希ガス雰囲気中のレーザアブレーション工程に関しては、図2において説明したものと基本的に同様である。

【0172】そして、上記希ガス雰囲気内でハイブリッドカソード51のSiO<sub>2</sub>ターゲット53領域に高周波電力を印加することにより、SiO<sub>2</sub>のスパッタ堆積を同時に進行。

【0173】以上のアブレーション（Si-Ge）とスパッタ（SiO<sub>2</sub>）の同時堆積により、堆積基板67上にはSi-Ge（IV族）混晶超微粒子が分散したSiO<sub>2</sub>（誘電体）薄膜を形成することが可能となる。

【0174】堆積終了後、一旦、真空反応室60を高真空排気した後、酸素導入ライン68より酸素ガスを導入することにより、酸素雰囲気を形成する。

【0175】そして、堆積基板67の背面に設置されたハロゲンランプ70aと均一化反射鏡70bからなる輻射加熱装置70からの赤外光（インコヒーレント光）を堆積基板67に照射することにより、堆積基板67上のSi-Ge混晶超微粒子が分散したSiO<sub>2</sub>薄膜を加熱する。

【0176】この際、基板ホルダー69には、石英等の透明材質を用いている。この加熱処理は、酸素雰囲気中であるため、温度を600から900°Cの範囲に設定すれば、IV族混晶超微粒子の表面を酸化できる。

【0177】堆積直後のIV族混晶超微粒子表面には、高エネルギー粒子や輻射による損傷による結晶欠陥あるいは不純物の混入があるが、この酸素雰囲気による表面酸化工程によりこれら好ましくない表面層を除去し、結晶性と純度の優れたIV族混晶超微粒子を形成することができた。

【0178】ここで、空中飛行中の超微粒子の表面は活性であるため、この時点で酸素分子に接触して表面酸化が促進されている。

【0179】また、この酸素ガス混入によっては、堆積

SiO<sub>2</sub>薄膜の酸素組成は減少されず化学量論的組成が保たれている。

【0180】なお、酸素を混入割合は、1.0%のオーダーでArガスに対して混入することが好適である。

【0181】以上のように、本実施の形態においては、Si-Ge混晶超微粒子が分散したSiO<sub>2</sub>薄膜を得ることができたため、多孔質形状を有することができ、電極を接続して素子化するに簡便で、量子サイズ効果をも効果的に引き出し得る超微粒子を含む薄膜を作製することができた。

【0182】なお、雰囲気希ガスとしてArを用いる場合とHeを用いる場合との差は、堆積時で同等の超微粒子平均粒径を得るために、Arの場合はHeを基準とすると0.1から0.2倍の圧力に設定する必要があるという点にあり、実際には、従来のスパッタ堆積法との整合性を考えて、Arにて0.01から0.1 Torr程度の範囲に設定することが好適である。

【0183】さらに、同時堆積時における酸素ガス雰囲気下での加熱による表面酸化工程により好ましくない表面層を除去し、結晶性と純度の優れたIV族混晶超微粒子を形成することができた。

【0184】また、半導体材料としては、実施の形態1と同様に、他の種類や組成比の単体または混晶を用いることももちろん可能であるし、誘電体材料としては、他の材料、例えば酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等を用いることも可能である。

【0185】とういのは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いると、酸化アルミニウムの化学量論的組成からのずれが、SiO<sub>2</sub>の場合に比較して、混在するIV族半導体超微粒子に与える悪影響（主に過剰な酸素がIV族半導体を酸化してしまうことを意味する。）が少ないとある。

【0186】（実施の形態3）以下、主に本発明の発光素子の構成を、実施の形態3として、図7を用いて説明する。

【0187】図7に、本実施の形態における発光素子の断面構造を示す。図7において、基板の1例としてSi単結晶基板71の表面に、やはり1例として示す下部電極である膜厚50nmの珪化タンクステン層72が形成されている。

【0188】この珪化タンクステン層72の上層に、n mオーダーの粒径が制御されたIV族半導体超微粒子、モル比=0.2:0.8のSiGe混晶（Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub>）73が分散した誘電体層（SiO<sub>2</sub>）74が、膜厚50nmで形成されている。

【0189】ここで、このIV族半導体超微粒子73が分散された誘電体層74は、実施の形態2の作製方法と同様の方法で得たものである。

【0190】そして、半導体超微粒子73が分散された誘電体層74の上には、上部透明電極の1例として示す可視光透過率90%以上の酸化インジウム-錫（IT

○) 層75が、膜厚150nmで被着されている。

【0191】なお、このITOの組成は、約In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10mol%)SnO<sub>2</sub>とした。

【0192】また、珪化タンクスチタン層72は、下部電極としての低抵抗性部および半導体超微粒子において発生した光の前方への反射率を確保する反射層として機能するが、さらに低抵抗性を優先する場合には、珪化チタンニウムを用いることもできるし、電極としての低抵抗性も光の前方反射率もさほど必要とされない場合には、Si基板71の表面をn型高濃度拡散層とし、これを下部電極とすることも製造コスト面から見れば有効な構成である。

【0193】また、誘電体材料としては、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等を用いることも可能である。

【0194】さらに、珪化タンクスチタン層72と半導体超微粒子分散誘電体層74の中間に、(金属電極/酸化物)界面の電気的障壁高さを低減するために、膜厚20nm程度の薄いマグネシウム(Mg)膜を配置してもよく、電子の酸化膜中(ここでは半導体超微粒子分散誘電体層74)へのトンネリングによるキャリアの注入を、より効率的に実現するために有効でもある。

【0195】なお、下部電極として透明あるいは半透明薄膜を用いることにより、透過性を有する発光素子が得られるが、この場合、上部電極より可視光透過率の低い材料を用いることが望ましい。

【0196】次に、以上のような構成を有する発光素子における、発光の動作について説明する。

【0197】まず、下部電極の珪化タンクスチタン層72を接地し、上部透明電極であるITO膜75に不図示の正の電源電圧から12.0Vを印加する。

【0198】このとき、半導体超微粒子分散誘電体層74のSiO<sub>2</sub>部分には平均的に、10<sup>6</sup>V/cm程度の強度の電界が印加される。

【0199】一般に、SiO<sub>2</sub>膜の絶縁耐圧は、10<sup>7</sup>V/cm程度であり、その10%のレベルの電界強度では、トンネリングによるキャリア電子の注入と電気伝導が発生している。

【0200】そして、SiO<sub>2</sub>膜中における電子は、電界により加速され運動エネルギーが増加するが、音響フォノンとの相互作用により運動エネルギーが散逸し出すため、この運動エネルギーの上昇は、ある値で飽和して安定する傾向を持つ。

【0201】なお、10<sup>6</sup>V/cm台の電界強度における電子の加速と速度飽和に要する走行距離は、約10nmであり、各電界強度におけるSiO<sub>2</sub>膜中における電子の平均運動エネルギーは、概略、2.0×10<sup>6</sup>V/cmで2.0eV、5.0×10<sup>6</sup>V/cmで3.0eV、8.0×10<sup>6</sup>V/cmで4.0eV程度となり、速度飽和の後の運動エネルギーの分布は、電界強度が高くなるにつれて広くなる傾向を持ち、特に高エネルギー

側に裾を引くような傾向を有する。

【0202】次に、半導体超微粒子分散誘電体層74のSiO<sub>2</sub>膜中をこのように走行する電子が、IV族半導体超微粒子73の表面に衝突した場合の現象について説明する。

【0203】IV族半導体超微粒子として、Si、GeもしくはSi-Ge混晶を想定すると、バンドギャップエネルギー(Eg)は、最大でSiでの1.10eVであるが、さらに10<sup>6</sup>V/cm台の電界強度において、10nm以上の走行距離にて加速された電子は、上述のように2.0eV以上の運動エネルギーを有しているので、Si表面において、衝突イオン化による電子-正孔対を励起することは充分可能である。

【0204】具体的には、この過程の量子効率γ'(電子-正孔対発生数/衝突電子数)は、電子の平均運動エネルギーEav=2.0eVでは0.1程度であるが、Eの上昇とともに急激に増大し、Eav=4.0eVでγ'=1.0、Eav=8.0eVでγ'=2.0に到達する。

【0205】このように励起された電子-正孔対は、再結合の過程で、バンドギャップEgに応じた発光を現出し、本実施の形態における発光素子の動作が確認された。

【0206】元来、IV族半導体は間接遷移型なので、バンド間遷移においてはフォノンの介在が不可欠であり、必然的に再結合過程では熱の発生が多く、輻射再結合をする確率は極めて少ないが、本実施の形態のように、形状を粒径が数nmオーダーの超微粒子にすると、バンド間遷移における波数選択則の緩和、振動子強度の増大、さらにSi-Ge混晶の際には伝導帯エネルギー極小点の「点付近への移動等の効果が生じることにより、電子-正孔対の輻射再結合過程の発生確率が増大し、強い発光を呈することが可能となったものである。

【0207】ここで、発光波長(発光フォトンエネルギー)の制御は、本発明の実施の形態1(図4参照)に示した、量子閉じ込め効果によるバンドギャップEgの増大現象を利用すればよい。

【0208】具体的には、IV族半導体超微粒子73の粒径を調整することにより、必要とする発光波長を得ることが可能となる。

【0209】また、Si-Ge混晶では、組成比によるバンドギャップEgの変化を利用することも可能である。

【0210】よって、本実施の形態の電子注入-衝突イオン化による励起においても、図4で示したと同様に、3原色(RGB)発光をするためには、Si単体では2.8nmから4.0nmの範囲、Ge単体では3.6nmから5.0nmの範囲において粒径を制御することにより達成できることとなる。

【0211】なお、内部量子効率γ'(放出フォトン数

電子-正孔対数)は約0.5%となるから、 $E = 4.0 \text{ eV}$ 、 $\gamma' = 1.0$ 付近で使用することを標準的な素子動作条件とすれば、外部量子効率 $\gamma = \gamma' \cdot \gamma''$ が0.5%程度確保される。

【0212】また、半導体超微粒子分散誘電体層74の誘電体層として $\text{SiO}_2$ (バンドギャップエネルギー: 約9eV)を想定してきたが、12.0V程度の印加電圧では得られる電流密度に制限があるので、注入電子密度すなわち発光強度を優先させたい場合には、ITO膜等の導電性透明材質に置き換えることも有効である。

【0213】(実施の形態4)以下、本発明の発光素子の他の構成を、実施の形態4として、図8から図11を用いて詳細に説明する。

【0214】本実施の形態においては、IV族半導体の内でも、代表的に表面が自身の熱酸化膜にて被覆されたSi単体の超微粒子の集合体から構成された光電子材料層を発光(活性)領域としたエレクトロルミネッセンス発光素子について説明するものである。

【0215】図8は、本実施の形態における発光素子の断面構造を示す。図8において、81は基板である。この基板81は、面方位(100)、導電性がホウ素ドープのp-型、比抵抗が $10\Omega \cdot \text{cm}$ であるp-型Si基板を1例として用いた。

【0216】このp-型Si基板81の上部表面には、1例としての $\text{SiO}_2$ 酸化膜である分離絶縁膜82が厚さ100nmで形成されている。この分離絶縁膜82には、発光素子の発光(活性)領域たるべき箇所に、直径1から2mm程度の開口部82aが形成され、基板81の表面が露出した形状になっている。

【0217】そして、少なくとも開口部82aを被覆するように、Si超微粒子83の集合体が光電子材料層84として堆積されている。ここで、Si超微粒子83は、形状がほぼ球形であり、結晶性はバルクSiと同一の結晶構造を有し、かつ導電性は低濃度にホウ素がドープされたp-型であって、粒径は3から10nm程度に調整されている。ここで、光電子材料層84のSi超微粒子83は、その表面が不図示の厚さ1から5nmの $\text{SiO}_2$ 膜により被覆されている。また、光電子材料層84と基板81は、ともにp-型であるので、これらの界面には、電気的障壁は形成されていない。

【0218】さらに、光電子材料層84の上部表面には、1例として厚さ10nmで材質が白金(Pt)の半透明電極85が接触し、光電子材料層84と電気的にはいわゆるショットキー接合を形成している。

【0219】また、基板81の下部表面には、1例としてPt製の裏面電極86が設けられ、基板81と電気的にはオーム接觸を形成している。

【0220】なお、電極85と86は、Pt以外にも、アルミニウム、金、銀、タングステン、モリブデン、タンタル等のいずれかを主体に形成することも可能であ

る。

【0221】そして、半透明電極85と裏面電極86は、必要に応じ導電性ペースト87等を介して、ワイヤーリード線等により電源に接続されている。

【0222】ここで、半透明電極85側における電源接続位置である導電性ペースト87の位置は、発光(活性)領域を避けて配置することが好適である。

【0223】次に、以上の構成において、エレクトロルミネッセンス発光素子としての動作特性について説明する。

【0224】まず、本実施形態のエレクトロルミネッセンス発光素子としての動作は、裏面電極86側に対して、半透明電極85側に、負の直流バイアスを印加する。これは、本実施形態の発光素子が順方向バイアスで動作することを意味する。

【0225】このような条件により本実施形態の発光素子を動作させた場合において、図9は、発光素子の電流-電圧特性曲線図を示す。

【0226】図9(a)は、縦軸(電流)・横軸(電圧)とともにリニアスケール表示とし、横軸の印加電圧については、図8における半透明電極85と光電子材料層84の界面に形成されるショットキー接合における順方向電位をグラフ上の正方向としている。

【0227】この図9(a)によると、半透明電極85と光電子材料層84の界面のショットキー接合による強い整流特性が示されている。また、順方向電圧印加時の高電流側での外挿から推定される発光素子全体としての外部直列抵抗は、 $400\Omega$ 程度である。

【0228】次に、図9(b)は、縦軸(電流)のみ対数スケール表示とし、横軸(電圧)はショットキー接合における順方向電位をグラフ上の正方向としてリニアスケール表示したものである。

【0229】この図の特性曲線の傾きからは、ショットキー接合の理想因子n値を求めることができるが、本実施形態の発光素子のn値は印加電圧依存性を持っており、0.2V以下では1.8、これより高い領域では1.5程度まで増加していることがわかる。一般に1を大きく越えて高いn値は、界面準位密度が高く、かつこれらが帶電していることを意味する。つまり、この点からも、本実施形態の発光素子が発光するのは、半透明電極85と光電子材料層84の界面に形成されるショットキー接合に対し、順方向電圧を印加した際であり、逆方向電圧印加時には発光しないと考えられる。

【0230】図10に、本実施の形態のエレクトロルミネッセンス発光素子の発光強度-電流特性曲線図を示す。

【0231】ここでは、縦軸(発光強度)・横軸(電流)ともに対数スケール表示を用いている。

【0232】図10によれば、順方向の電流密度が30

$m A \cdot cm^2$  (この際の順方向電圧は約7.0V) の時に発光がはじまり、その後、順方向電流の増加に従い、発光強度は単調に増大してゆくことがわかる。

【0233】つまり、発光強度を  $I_{EL}$  と、順方向電流  $J$  とは、以下の関係式で表わせることになる。

【0234】

【数1】

$$I_{EL} \propto j^m \quad (m = 3, 5)$$

【0235】このように発光強度が順方向電流の3.5乗に比例するということは、発光強度の順方向電流に対する依存性がきわめて急峻であるということであり、これまでの微結晶Siを活性層とする発光素子には、全く観察されなかつた新規な結果である。

【0236】例えば、多孔質Si層を活性領域としたエレクトロルミネッセンス発光素子においては、従来の技術で述べたように、基本的に発光強度は、順方向電流に比例し増大するに過ぎないものであった。

【0237】このような結果を呈する本実施の形態における発光素子の動作原理は以下のごとく説明されると考える。

【0238】まず、順方向印加電圧により加速された電子(ホットエレクトロン)は、発光素子上部の半透明電極81から、ショットキー接合している光電子材料層84に注入され、さらにその中のSi超微粒子83を被覆している表面酸化膜中に、トンネリング現象により注入される。

【0239】次に、注入された電子は、Si超微粒子83本体にまで到達すると、衝突イオン化により電子-正孔対を励起(生成)する。この励起過程における量子効率は、注入電子のエネルギーが4.0eVのとき約1.0に到達し、さらにエネルギーの上昇に伴い上昇していく。

【0240】ついで、一旦、注入された電子や励起された電子-正孔対は、Si超微粒子83に被覆されたSiO<sub>2</sub>膜との界面によりSi超微粒子83内に閉じこめられ、印加電圧中でSi超微粒子83内において電子-正孔対を生成していく、つまり、いわば増倍(multiplication)現象を呈し、さらに多数の励起電子-正孔対を生成していくことになる。

【0241】そして、このように増倍的に生成され続ける励起電子-正孔対に対応した輻射再結合中心を介した再結合現象により、発光強度の順方向電流に対する依存性がきわめて急峻である発光現象を呈することになるわけである。

【0242】さらにつけ加えると、本実施の形態では、対象となるSi超微粒子83が粒径nmレベルの球形をしているため、Si/SiO<sub>2</sub>界面により超微粒子83内に閉じこめられた電子や励起電子-正孔対が移動する平均自由行程が短く、より効果的に衝突イオン化による励起電子-正孔対を生成し得ているとも考えられる。

【0243】一方、従来の技術における第1の従来例で説明した多孔質Siを活性層とするエレクトロルミネッセンス発光素子では、基本的に接合(p-n)における少数キャリアの注入により励起電子-正孔対を生成しているものに過ぎず、励起電子-正孔対の数は注入電流に比例し、結果として発光強度も注入電流に比例することになるわけである。

【0244】また、この従来例では、多孔質Siがnmレベルの微細な構造を有しているものの、実際には多孔質Siが線状の形状をしているため、多孔質Si中をキャリアがドリフトする際の平均自由行程が比較的長いことも、励起電子-正孔対の発生効率に悪影響しているとも考えられる。

【0245】次に、図11に、本実施の形態のエレクトロルミネッセンス発光素子のフォトルミネッセンス(PL)及びエレクトロルミネッセンス(EL)双方のスペクトル(発光強度-光子エネルギー特性曲線図)を示す。

【0246】ここで、PLの励起手法は、光子エネルギー2.54eV、パワー10mWのアルゴンイオン(Ar<sup>+</sup>)レーザーを用い、活性層となる光電子材料層に直接レーザ光を照射した。

【0247】また、ELの励起条件は、順方向電圧30V、順方向電流28mA、発光活性領域は円形(3.1×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>)とした。

【0248】図11によれば、PLでは、2.2eV(緑色)を中心に、半値幅0.4eV程度の幅を持つ発光スペクトルとなっている。

【0249】これに対し、ELでは、中心フォトンエネルギーが1.7eV(赤色)と低エネルギー側にあり、半値幅はよりブロードな発光スペクトルとなっている。

【0250】以上のように、PLとELの発光スペクトルが一致しない理由は次のように考えられる。

【0251】即ち、EL過程における衝突イオン化とその増倍による励起電子-正孔対の生成では、注入される電子が、Siのバンドギャップ(1.1eV)よりはるかに高いエネルギーを持っているために(図11の励起条件では印加電圧30Vである)、伝導帯中でもより高エネルギー側への遷移(いわゆるハイヤーインター bandwidth遷移)が可能となる。故に、最小バンド幅における輻射再結合のみならず、より高いエネルギー差をもつた輻射再結合も発生するようになり、結果として発光スペクトルの幅がより幅広くなってしまうと考えられる。

【0252】対して、PLでは、注入される光子エネルギーが2.54eVと相対的に低いため、ハイヤーインター bandwidth遷移が発生する割合は低く、発光スペクトルの幅はELよりも狭くなると考えられるのである。

【0253】さらに、ELでは、注入電子による衝突イオン化が、Si/SiO<sub>2</sub>界面の極く近傍のSi超微粒子83本体で発生する。そのため、この励起過程は界面

状態に極めて敏感であるが、界面には帶電した界面準位が多数しているため、バルクと同様な電子-正孔対の励起は期待できず、特に高エネルギー側の励起効率が低下していると考えられる。

【0254】対して、PLでは、エネルギー2.54eVの励起光を照射した際の吸収係数の大きさから、Si超微粒子83全体にわたってほぼ同一の強度の励起光が貰くと考えられ、各々のSi超微粒子83の中心部も含んだほぼ全体で、バルク的に電子-正孔対が励起されると見積られ、高エネルギー側の励起効率が低下しないと考えられるのである。

【0255】さて、本発実施の形態のエレクトロルミネッセンス発光素子の活性発光体として機能する光電子材料層84の製造方法及び発光素子自体の製造方法の概略を説明する。

【0256】本実施の光電子材料は、実施の形態1において図2を用いて説明した減圧希ガス雰囲気中でのレーザープレーリング法により形成するものである。

【0257】但し、実施の形態1ではターゲット材料としては、Si-Ge混合体を中心に述べたが、本実施の形態では、低濃度ホウ素ドープのp-型Si単結晶をターゲットとして用いることにより、形成される超微粒子83も純粋な低濃度p-型Si単結晶となる点が異なっている。

【0258】ここで、具体的な作製条件としては、照射パルスエネルギー密度1.0J/cm<sup>2</sup>、導入Heガス圧2.5Torr、堆積時間10分間とし、この他の条件は実施の形態1にて図2を用いて説明したものと同一である。

【0259】この作製条件では、平均粒径12nmのSi単結晶の超微粒子83が、これらの集合体として、厚さ800nm程度堆積され、光電子材料層が形成されることになる。

【0260】そして、この堆積時に、基板として、前述したp-型Si基板S1であって、上部表面にSiO<sub>2</sub>の分離絶縁膜82が所定の開口部82aを有し厚さ100nmで形成されたものを用いれば、この分離絶縁膜の開口部を被覆するように光電子材料層84が形成されるのである。なお、実施の形態2で得た誘電体中に分散された形態の光電子材料ももちろん適用可能である。

【0261】ここで、堆積された光電子材料層84を構成する各々のSi超微粒子83の表面に、被覆酸化膜を形成するため、電気炉を用いて、酸素含有の雰囲気ガス中にて800°C、10分間の加熱処理を行った。

【0262】これにより、Si超微粒子83の表面は、厚さ1から5nmの熱酸化膜であるSiO<sub>x</sub>で被覆されることとなる。なお、酸素含有の雰囲気ガスとは、具体的には1気圧の窒素ガスに流量比で1%の酸素を含有したものである。

【0263】ところで、Si超微粒子83の表面には、

一種の結晶欠陥に基づく表面準位が高い密度で存在している場合がある。

【0264】これを充分に回復した上で、厚さ1から5nmの表面熱酸化膜を形成するためには、単一の800°C、10分の酸化性雰囲気熱処理よりも、次に述べる多段階（マルチステップ）の熱処理の方が効果的である。

【0265】即ち、酸素含有の雰囲気ガス中にて加熱処理することにより、Si超微粒子83の表面を熱酸化膜で被覆するに際し、予めより高い温度の非酸化性雰囲気熱処理を以前に実施しておくマルチステップ熱処理シーケンスである。

【0266】具体的には、まず、減圧希ガス雰囲気中のレーザープレーリング法により、光電子材料層84の堆積が完了したp-型Si基板S1に対し、非酸化性雰囲気中で高温の熱処理を行いSi超微粒子83の結晶欠陥と、これに伴う界面準位を回復する（900から1100°C、20分、1気圧純窒素雰囲気による。）。

【0267】次に、必要に応じて、微量の残留酸素もしくは水蒸気により形成された熱酸化膜を、HF水溶液により除去する。

【0268】そしてその後に、酸化性雰囲気中で前段の非酸化性雰囲気熱処理よりは低温の酸化熱処理を行い、Si超微粒子83の表面に、厚さ1から5nmの熱酸化膜を形成する（600から1050°C、10分以内、1気圧純酸素雰囲気もしくは1気圧純水蒸気雰囲気による。）。

【0269】以上のマルチステップ熱処理シーケンスは、高温を必要とする結晶欠陥回復と、Si超微粒子83の大部分が酸化されることを避けるための比較的低温の必要性がある薄い表面熱酸化膜の形成を巧みに両立させたものである。

【0270】ここで、以上の構成において、Si超微粒子83の集合体層84の上側半分を高濃度のn-型に変更し、Si超微粒子83の集合体層84の下層側半分及び基板S1の全体を低濃度p-型にしておくと、Si超微粒子83の集合体層84と金属半透明電極85の接触は、オーミック性となり、Si超微粒子83の集合体層84の中央にはp-n接合が形成される。但し、n-型に対応した不純物の拡散深さは元々のp-型に対応した不純物の拡散深さより短ければ、層84中にp-n接合が形成され得る。

【0271】この構成において、順方向電圧（半透明電極85側が、基板S1側に対して負）を印加すると、光電子材料層84の内部で、電子が高濃度n-型領域から低濃度p-型領域へ、正孔が低濃度p-型領域から高濃度n-型領域へと、少数キャリアが相互に注入されることとなる。

【0272】このp-n接合は、ショットキー接合を介して電子（p-型Siに対する少数キャリア）のみの注入を行う構成よりも、電子-正孔対の生成が効率的に実

現できる効果を有する。

【0273】そして、減圧希ガス雰囲気中でのレーザーAブレーション法により、p-型Si基板81に対し、光電子材料層84の堆積が完了した時点で、砒素(As)をイオン注入法により導入することにより得た。この際のイオン注入条件は、加速エネルギー100keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ c m}^{-2}$ とした。

【0274】次に、本実施形態のエレクトロルミネッセンス発光素子において、可視光域で発光波長(光子エネルギー)を制御する方法について説明する。

【0275】まず、第1の方法としては、実施の形態1において説明したSi超微粒子83本体の粒径(サイズ)を調整し、この際生じる量子閉じ込め効果により、バンドギャップ幅と共に伴う吸収端発光エネルギーを直接可変するものである。

【0276】図4にも示したように、Si単体超微粒子83では、直径4.0nmで赤色、3.2nmで緑色が発光できる。

【0277】しかし青色については、図4からは、直径2.8nmが対応することになるが、実際には直径2nm台でのサイズ制御はかなり困難である上に、前述したことなく衝突イオン化による電子-正孔対の励起は、高エネルギー側になるほど効率が低下してしまう。

【0278】さらに、直径2nm台の超微粒子83の表面原子割合は70%近くに達し、当然表面欠陥と共に伴う界面準位の影響は無視できないものになる。

【0279】故に、Si単体超微粒子83において量子閉じ込め効果による青色発生は実現が容易ではないともいえる。

【0280】しかし、Si単体超微粒子83を活性発光層として青色を発生させるためには、Si超微粒子83と表面酸化膜の界面における表面酸化膜の分子配列を再構成し、青色のフォトンエネルギーに対応する局在発光中心を形成することが有効である。

【0281】より具体的には、Si超微粒子83の最表面を、例えば鎖状シロキセン構造とすることにより、青色の発光が可能となる。

【0282】また、化合物半導体の場合には、化合物半導体の超微粒子が酸化できる場合にはその酸化膜の、酸化できない場合には別種の誘電膜の分子配列を再構成する等により、発光光子エネルギーが制御できる。

【0283】(実施の形態5)以下、本発明のモノクローム表示素子の構成を、実施の形態5として、図12を用いて説明する。

【0284】図12に、本実施の形態におけるモノクローム表示素子の1画素分(単位画素分)の断面構造、その等価回路及び画素の配列回路を示す。

【0285】図12(a)において、モノクローム表示素子の1画素分の素子91は、実施の形態3と同様な発光素子を用いたものである。なお、もちろん実施の形態

4で説明した発光素子を用いてもよい。

【0286】ここで、上部電極95は、可視光透過率90%以上のITO薄膜を使用し、下部電極96としては、前方への発光エネルギー反射促進のためと低抵抗率の実現のため、珪化タングステン薄膜を用いた。なお、実施の形態4の発光素子では、上部電極95には半透明電極85が対応し、下部電極96には裏面電極86が対応する。

【0287】また、等価回路としては、図12(b)で示すように、容量と抵抗が並列接続されたものと考えてよい。

【0288】そして、IV族半導体超微粒子としては、組成比Si:Ge=0.2:0.8のSi-Ge混晶を用い、平均粒径を4.2nmに設定した。なお、実施の形態4の発光素子においては、その光電子材料を用いることになる。

【0289】この際の吸収端発光エネルギーは、2.27eVであり(図4参照)、鮮やかな緑色を呈した。

【0290】そして、図12(c)に示されるような、上記1画素を格子状に規則正しくマトリックス状に配列して構成されるモノクローム表示パネルを作製した。

【0291】ここで、本実施の形態では、基本的駆動方式として、共通電極群分割と、時間分割で駆動するマルチプレックス駆動方式を採用し、さらに、各画素には能動素子を接続させない、単純マトリックス駆動方式を採用した。

【0292】このような構成のX-Yマトリックス型表示パネルにおいて、走査(Y)電極の片側に付加された接地端子への導通ゲートを順次走査的にオンしてゆき、他方の信号(X)電極には、表示パターンに対応しかつ設定されたコントラストに対応する選択・非選択電圧を同時に印加して動作させた。

【0293】本実施の形態における表示用画素は、非メモリー性なので、走査(Y)電極側の走査を繰り返し、累積応答効果により全画面が構成されることになる。

【0294】以上により、本実施の形態では、特に1インチ以下の小型の表示素子に最適な各画素のレスポンスが非常に速い(1μ秒オーダー)鮮やかな緑色で発光するモノクローム表示パネルを実現することができた。

【0295】なお、さらに画質の向上を必要とする場合には、各画素にドライバー用MOSトランジスタを附加したアクティブマトリックス駆動法が有効であることはもちろんである。

【0296】(実施の形態6)以下、本発明のカラー表示素子の構成を、実施の形態6として、図13を用いて説明する。

【0297】図13に、本実施の形態におけるカラー表示素子の1画素(単位画素)の構造の概念図を示す。

【0298】本実施の形態のカラー表示素子の1画素に相当する素子は、基本的に、実施の形態3あるいは実施

の形態4と同様の構成を有する発光素子の3種類を1組として構成されており、幾何学的形状としては、ストライプ配列とした。

【0299】なお、上部透明電極105としては、可視光透過率90%以上のITO薄膜を使用し、下部電極106としては、前方への発光エネルギー反射促進のためと低抵抗率の実現のため、珪化タングステン薄膜を用いた。なお、実施の形態4の発光素子を用いた場合には、対応関係は実施の形態5で説明したものと同様である。

【0300】本実施の形態では、1種類の発光素子が3原色のうちの1色を発光し、IV族半導体超微粒子の平均粒径が異なる発光素子同士が3種類集合することにより、1画素101内で3原色すべての発光を行うこととした。

【0301】この3種類の発光素子を、それぞれ、赤色発光素子101R、緑色発光素子101G、青色発光素子101Bとする。

【0302】ここで、発光の中心的役割を担うIV族半導体超微粒子としては、前述の実施の形態と同様に、組成比Si:Ge=0.2:0.8のSi-Ge混晶を用いた。なお、実施の形態4の発光素子を用いる場合には、その光電子材料を用いる。

【0303】また、1画素を構成する3種発光素子の各々の平均粒径と発光光子エネルギーは、赤色発光素子93は4.8nm、1.77eV、緑色発光素子94は4.2nm、2.27eV、青色発光素子95は3.6nm、2.84eVに設定した(図4参照)。

【0304】そして、これら3種発光素子の集合により構成されるカラー表示画素101は、平面上にマトリックス状に配列し、各画素を構成する各発光素子の励起電流の変化により、各画素の発光強度と色彩を調整した。

【0305】その結果、3種の発光素子から発せられる3原色の加法混色によって、カラー表示をすることが可能となった。

【0306】さらに、1つのカラー表示画素101の大きさが10~100μm程度と、従来のカラー表示画素に比べて非常に微細な画素を実現することができる。

【0307】なお、以上の各実施の形態においては、IV族等の半導体材料やSiO<sub>2</sub>等の誘電体について説明したが、他の金属、半導体または誘電体についても、その用途に応じ単独でまたは組み合わせて適宜使用可能であることはもちろんである。

【0308】また、実施の形態5や実施の形態6における光電子材料層は、実施の形態3や実施の形態4で得られたもので説明したが、実施の形態1で得られた光電子材料を有する等他の超微粒子を含む光電子材料層を用いた発光素子を使用してももちろんよい。

【0309】(実施の形態7)以下、本発明の携帯用表示装置の原理的な構成を、実施の形態7として、図14を用いて説明する。

【0310】図14は、表示装置の主構造概念図を示しており、表示面111、ロウデコーダ112、コラムデコーダ113から構成されている。

【0311】表示面111は、図13に示した3種発光素子の集合により構成されるカラー表示画素101を平面上にマトリックス状に配列させたものであり、ロウデコーダ112およびコラムデコーダ113からの信号に応じて、各画素を構成する各発光素子の励起電流を変化させることにより、各画素の発光強度と色彩を調整する。

【0312】なお、モノクロ表示の場合は、発光強度のみの調整となる。このようなカラー表示素子は、微細画素からなる自発光素子を用いていることから、低消費電力、高解像度が可能となる。

【0313】例えば、従来のHMDに用いられている1インチ程度の表示装置を想定すると、カラー表示で100万画素以上が実現できる。

【0314】さらに、以上の構成をSi基板上へ形成し、高密度集積化を図ることにより、厚さ1mm程度の薄型化が可能であるだけでなく、この表示装置の製造においては、アセンブリフリーかつ既存LSI技術との整合性もとることができ、好適に携帯用表示装置として用いることができる。

【0315】(実施の形態8)以下、本発明の携帯用表示装置のより具体的な応用装置であるHMD(ヘッドマウントディスプレイ)について、実施の形態8として、図15と図16を用いて説明する。

【0316】図15(a)は、HMDの構造断面図を示しており、筐(きょう)体121と、筐体121内に内蔵される右眼および左眼用の表示装置122および接眼光学系123と、筐体121を頭部に装着するベルト部124から構成されている。

【0317】そして、表示装置122からの右眼および左眼用画像は、接眼光学系123により装着者のそれぞれの眼に結像される。

【0318】また、図15(b)は、シースルー型のHMDの構造断面図を示しており、125は二つのハーフミラーであり、他は図15(a)と同じ構成である。

【0319】ここで、表示装置122からの右眼および左眼用画像は、ハーフミラー125に反射されて接眼光学系123に導かれ、装着者のそれぞれの眼で結像される。

【0320】そして、ハーフミラー125を透過してきた外界からの光も装着者の眼に届くため、シースル機能を有する。

【0321】いずれの場合にも、表示装置122として図14の表示装置を用いることにより、小型・軽量化が図れるだけでなく、従来のLCDを用いたHMDに比べて十倍以上の解像度を有するHMDが可能となる。

【0322】さらに、航空機のシミュレータ等に用い

る、高速応答性と信頼性が要求されるHMDへも適用できる。

【0323】そして、実施の形態3や実施の形態4における発光素子において、下部電極として透明あるいは半透明薄膜を用いれば透過性を有する発光素子が得られるが、この透過性を有する発光素子を用い、上記の構成をガラス等の透過性材料の上に形成することにより、シースルーパー型表示装置を実現できる。

【0324】これを用いれば、ハーフミラー等を必要とせず、シースルーパー型HMDのさらなる小型・軽量化を図ることができることになる。

【0325】次に、図16は、図12(a)あるいは(b)の構造を有する眼鏡型HMDを装着した時の外観図を示す。軽量・小型化により、眼鏡のように気軽に携帯でき、長時間の使用も可能となる。

【0326】なお、以上の説明では、左右別々の画像を映すことにより立体表示を可能とするHMDの例で説明したが、その他に、通常のテレビやビデオ等の画像を見るための、1つの表示装置のみを用いるHMDについても同様に実施可能である。

【0327】(実施の形態9)以下、本発明の携帯用表示装置のより具体的な応用装置であるHMDの他の構成について、実施の形態9として、図17を用いて説明する。

【0328】図17は、本発明のHMDの他の構造横断面図を示しており、筐体131と、筐体131内に内蔵される、図14に示した表示装置132および接眼光学系133と、筐体131を頭部に装着するベルト部134から構成されている。

【0329】ここで、筐体131内の下部に内蔵された表示装置132からの画像は、接眼光学系133により装着者の眼135に結像される。

【0330】よって、以上の構成により、装着者が外部を観察するために視線を正面あるいは上に向いているときは外界が見え、視線を下に向かたとき、表示装置からの高精細画像を見ることができる。

【0331】したがって、装着者は、視線を動かすだけで頭を動かすことなく、外界と表示装置からの高精細画像を別々にあるいは同時に見ることができる。

【0332】例えば、医療分野においては、手術中に、表示装置から被術者の状態を表す画像等を送ることにより、頭を動かすこと無く情報を得ることができ、作業効率および精度がきわめて高まることになる。

【0333】なお、この効果は、微細部品の検査等においても同様である。また、本実施の形態では、表示装置が筐体の下部に内蔵されていたが、作業対象の方向によつては、表示装置が筐体の上部や横に内蔵されていてもよく、作用は全く同様である。

【0334】さらに、電子辞書において、表示装置として図14の表示装置を用いることにより、小型・軽量化

が図れるだけでなく、従来のLCDを用いた電子辞書に比べて十倍以上の解像度を有する電子辞書が可能となる。

【0335】これにより、現状の電子辞書の大きさで、数行から成る1語分の説明を一度に表示でき、紙の辞書と同程度の見やすさを実現できる。

【0336】なお、以上の説明では、本発明の携帯用表示装置を用いた応用例としてHMD及び電子辞書を示したが、携帯用テレビ電話、携帯端末等、多くの携帯用機器にも応用できることはいうまでもない。

【0337】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、まず、希ガス雰囲気中にてレーザーアブレーション工程を施すことにより、基板上にnmオーダーで粒径が制御された超微粒子堆積物が確実に形成され、その平均粒径制御や混晶の組成比制御を行ひ得て、発光特性を高自由度に調整可能とする。

【0338】そして、アブレーションとスパッタを用いた同時堆積により、基板上には超微粒子が分散した誘電体薄膜をも形成し得る。

【0339】また、以上のような効果を呈する製造方法により作製された光電子材料を発光材料として用いて電子注入することにより、電子一正孔対の輻射再結合過程における発光現象を呈し、さらに発光光子エネルギーが混晶超微粒子の量子サイズ効果により調整され得る発光素子やモノクロームやカラーの表示素子を得ることができる。

【0340】さらに、以上のような表示素子を用いることにより、小型・軽量化に適し、低消費電力かつ高解像度を有する携帯用表示装置を提供することができる。

【0341】よって、本発明によれば、無尽壠量かつ環境汚染フリーな材料からなり、さらに自発光、高速応答、低消費電力、細密画素、高耐環境性、アセンブリレス性の特徴を有する光電子材料、発光素子及び表示素子並びに携帯用表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における混合ターゲットを形成する工程説明図

【図2】同超微粒子を作製する装置概念図

【図3】同希ガス圧力-超微粒子平均粒径の関係を示す特性図

【図4】同超微粒子粒径-吸収端発光エネルギーの関係を示す特性図

【図5】本発明の実施の形態2におけるハイブリッドカソード装置の構造図

【図6】同光電子材料を製造するための複合堆積装置の構造図

【図7】本発明の実施の形態3における発光素子の断面構造図

【図8】本発明の実施の形態4における発光素子の断面

## 構造図

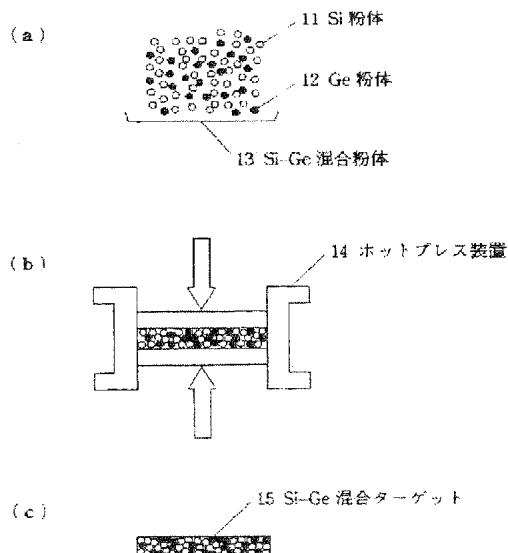
- 【図9】同発光素子の電流-電圧特性曲線図  
 【図10】同発光素子の発光強度-電流特性曲線図  
 【図11】同発光素子のP.L及びE.Lの発光強度-光子エネルギー特性曲線図  
 【図12】本発明の実施の形態5におけるモノクローム表示素子の構造図  
 【図13】本発明の実施の形態6におけるカラー表示素子の構造図  
 【図14】本発明の実施の形態7による携帯用表示装置の主構造概念図  
 【図15】本発明の実施の形態8によるHMDの構造断面図  
 【図16】同眼鏡型HMDを装着した時の外観図  
 【図17】本発明の実施の形態9によるHMDの構造断面図  
 【図18】従来の発光素子の断面構造図  
 【図19】同発光素子の断面構造図  
 【図20】同表示素子の断面構造図  
 【図21】同HMDの構造断面図  
 【符号の説明】
- 1 1 Si粉体  
 1 2 Ge粉体  
 1 3 Si-Ge混合粉体  
 1 4 ホットプレス装置  
 1 5 Si-Ge混合ターゲット  
 2 1 真空反応室  
 2 2 エキシマレーザー光源  
 2 3 スリット  
 2 4 集光レンズ  
 2 5 ミラー  
 2 6 光導入窓  
 2 7 ターゲットホルダー  
 2 8 Si-Ge混合ターゲット  
 2 9 堆積基板  
 3 0 希ガス導入ライン  
 3 1 マスフローコントローラ  
 3 2 高真空排気系  
 3 3 差動排気系  
 5 1 アブレーション/スパッタハイブリッドカソード  
 5 2 Si-Geターゲット  
 5 3 SiO<sub>2</sub>ターゲット  
 5 4 RF電源  
 5 5 アノードリング  
 5 6 バッキングプレート  
 5 7 マグネットロン  
 6 0 真空反応室  
 6 1 高真空排気系  
 6 2 マスフローコントローラ  
 6 3 希ガス導入ライン

- 6 4 差動排気系  
 6 5 光導入窓  
 6 6 エキシマレーザー光源  
 6 7 堆積基板  
 6 8 酸素導入ライン  
 6 9 基板ホルダー  
 7 0 輻射加熱装置  
 7 0 a ハロゲンランプ  
 7 0 b 反射鏡  
 7 1 Si単結晶基板  
 7 2 硅化タンクスチタン層  
 7 3 IV族半導体超微粒子  
 7 4 半導体超微粒子分散誘電体層  
 7 5 酸化インジウム-錫層  
 8 1 p-型シリコン基板  
 8 2 分離絶縁酸化膜  
 8 3 超微粒子  
 8 4 光電子材料層  
 8 5 半透明電極  
 8 6 裏面電極  
 8 7 導電性ペースト  
 9 1 1画素の素子  
 9 4 光電子材料層  
 9 5 上部透明電極  
 9 6 下部電極  
 1 0 1 カラー表示画素  
 1 0 5 上部透明電極  
 1 0 6 下部電極  
 1 1 1 表示面  
 1 1 2 ロウデコーダ  
 1 1 3 コラムデコーダ  
 1 2 1 筐体  
 1 2 2 表示装置  
 1 2 3 接眼光学系  
 1 2 4 ベルト部  
 1 2 5 ハーフミラー  
 1 3 1 筐体  
 1 3 2 表示装置  
 1 3 3 接眼光学系  
 1 3 4 ベルト部  
 1 3 5 装着者の眼  
 1 4 1 p-型Si単結晶基板  
 1 4 2 多孔質Si層  
 1 4 3 n-型微結晶SiC薄膜  
 1 4 4 ITO薄膜  
 1 4 5 金属電極  
 1 5 1 ZnS:Mn(Cu)粉体  
 1 5 2 誘電体  
 1 5 3 透明電極  
 1 5 4 ガラス基板

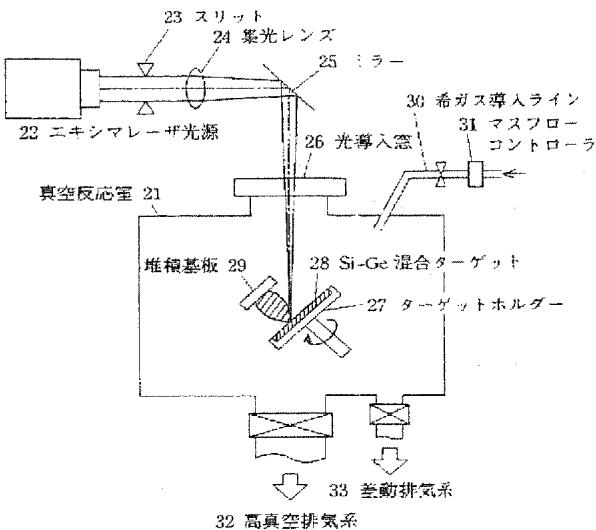
- 155 金属電極  
 156 フォーミング蛍光体層  
 161 バックライトユニット  
 162 カラーフィルター  
 163 液晶  
 164 駆動用TFT

- 171 LCD  
 172 ハーフミラー  
 173 接眼光学系  
 174 装着者の眼  
 175 CRT

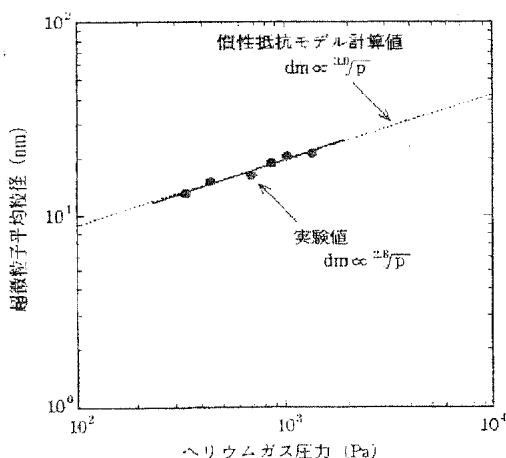
【図1】



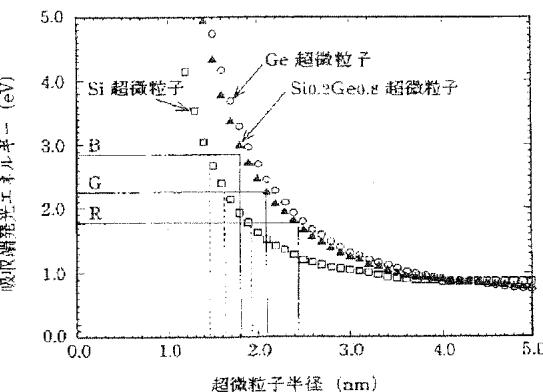
【図2】



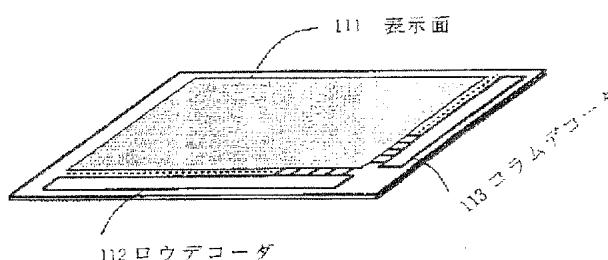
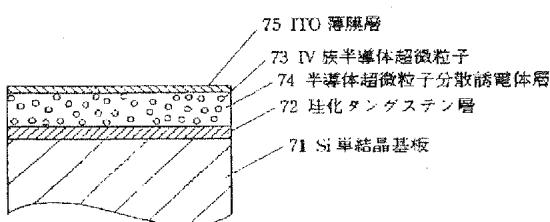
【図3】



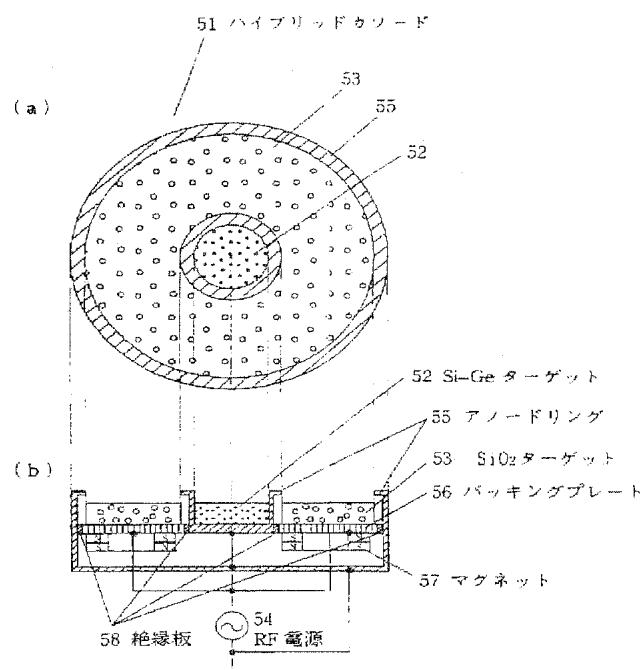
【図4】



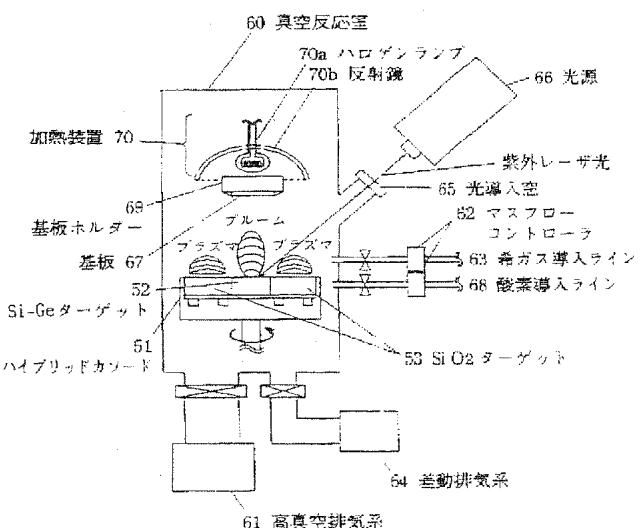
【図7】



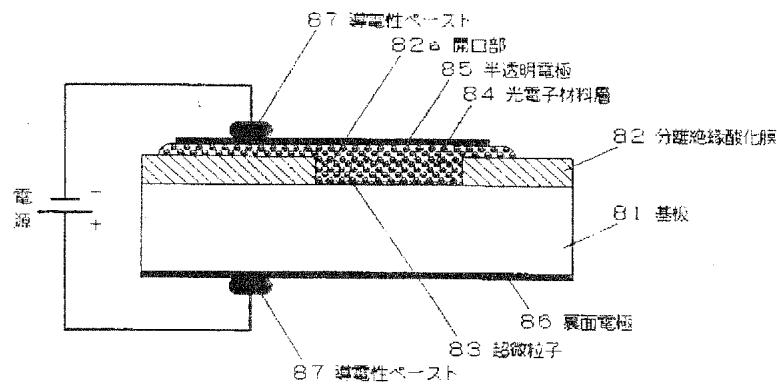
【図5】



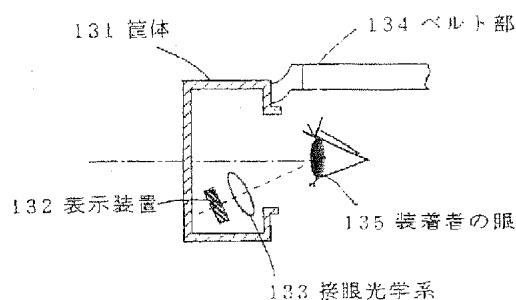
【図6】



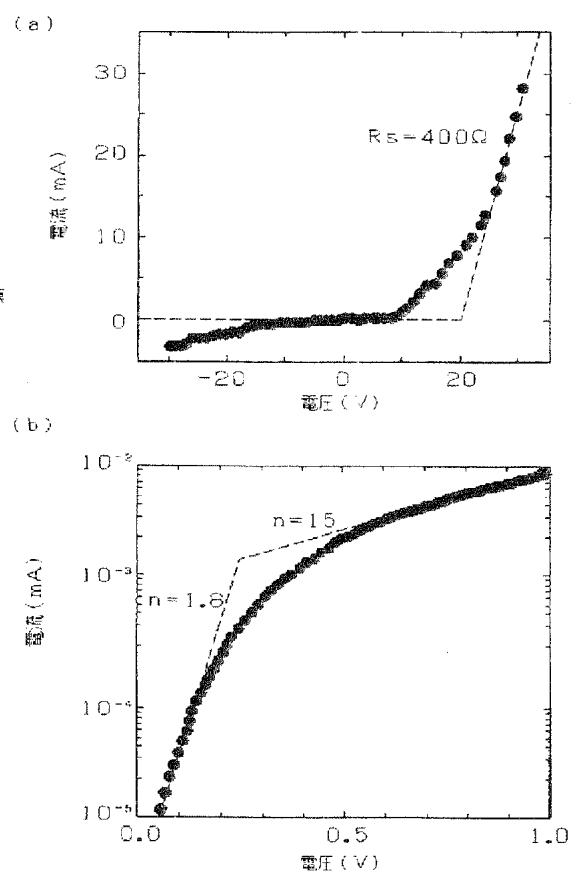
【図8】



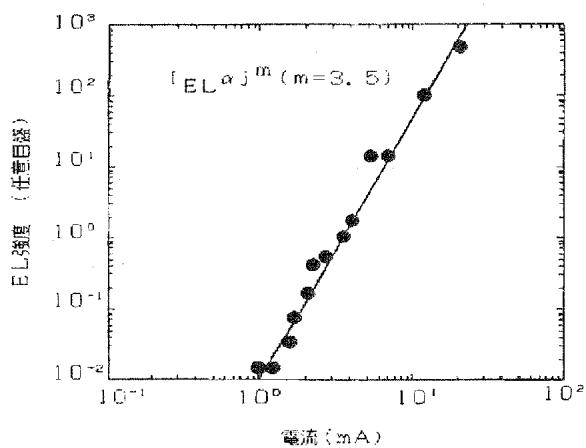
【図17】



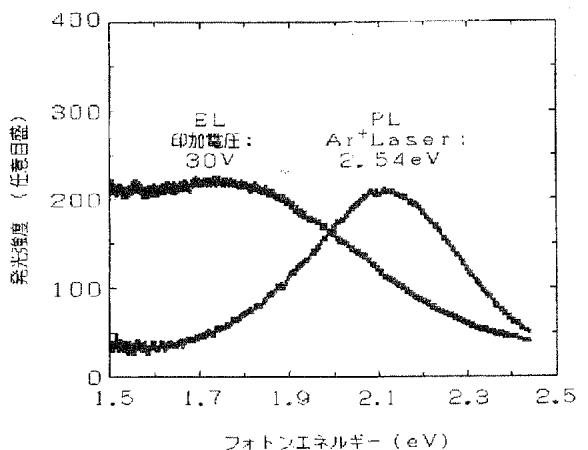
【図9】



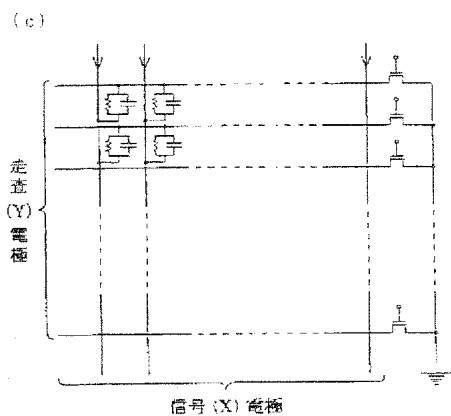
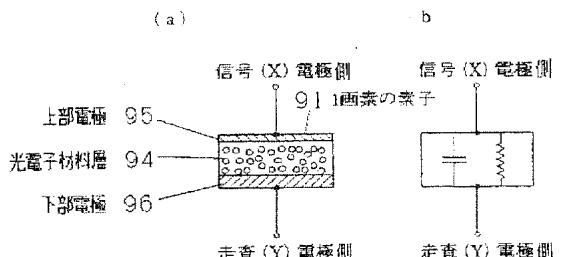
【図10】



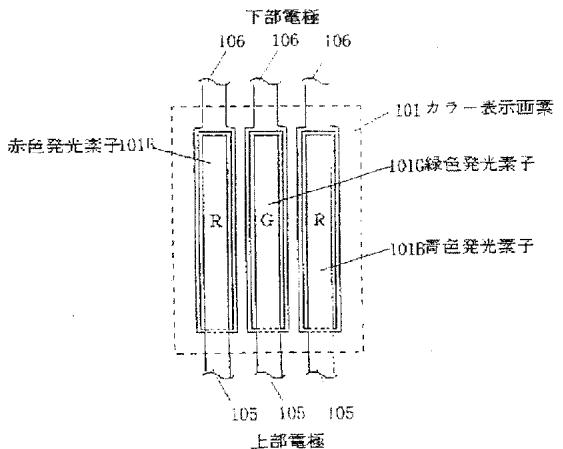
【図11】



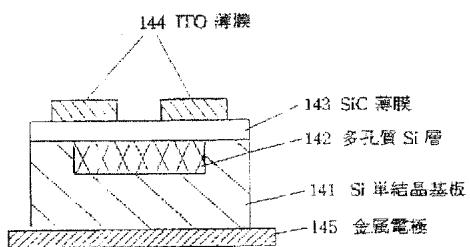
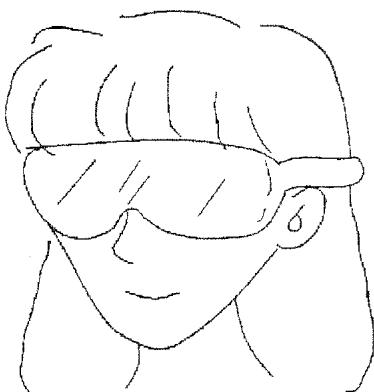
【図12】



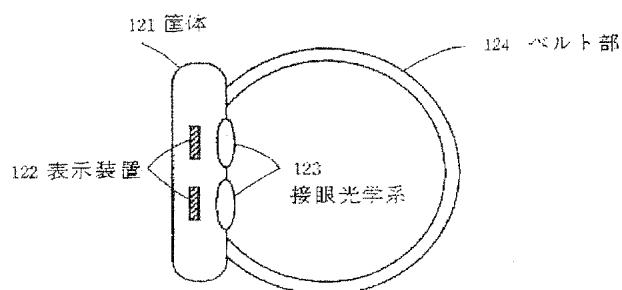
【図13】



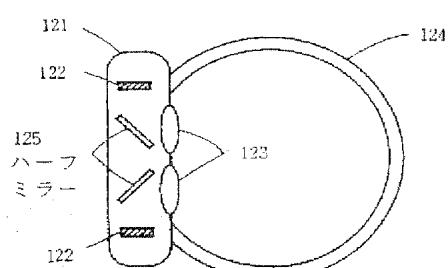
【図16】



【図15】

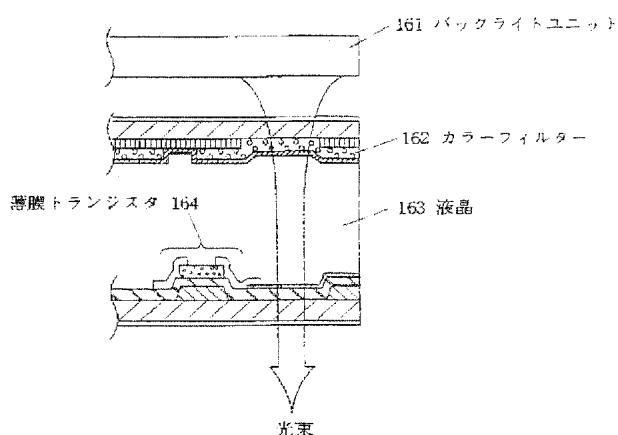


(a)

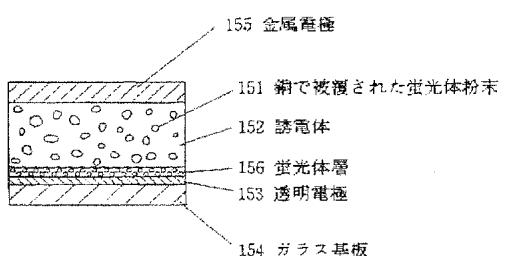


(b)

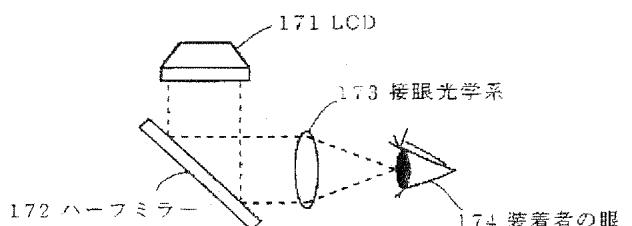
【図20】



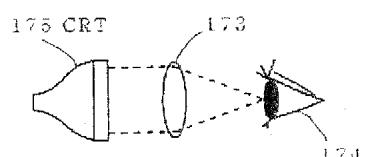
【図19】



【図21】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 武藤 勝彦  
神奈川県伊勢原市下谷1148番18号